

ist, daß dagegen die echten Demerarazucker aus der englischen Kolonie stets mehr oder weniger Zinn enthalten, da deren beliebte Farbe durch Zusatz von Zinnchlorid zu den Rohrsäften erzeugt wird.

Die Einfuhr von Kolonialzucker in Deutschland hat sich zwar infolge der Herabsetzung des Überzolls von 20 M auf 4,80 M merklich erhöht, gibt aber zu weiteren Befürchtungen kaum Anlaß. Die gesamte Einfuhr an Zucker betrug nämlich im verflossenen Steuerjahr 68 623 dz gegen 20 478 dz in 1902/03. Der größte Teil des eingeführten Zuckers war raffinierter Kolonialzucker, für den von beteiligter Seite sehr stark Reklame gemacht wurde, indem er als besser, süßer und von aromatischem Geschmack dargestellt wurde. Von wissenschaftlicher Seite wurde demgegenüber darauf hingewiesen, daß der angenehme Geschmack des Kolonialzuckers stets ein Zeichen der Anwesenheit von Unreinigkeiten und von Pilzen oder Bakterien ist, durch deren Tätigkeit die aromatisch schmeckenden Stoffe entstehen. Zum Einmachen und für ähnliche Zwecke ist solcher Zucker daher unbrauchbar. Wirklich gut raffinierter, von Unreinigkeiten freier Kolonialzucker hat keinen anderen Geschmack als Raffinade aus Rübenzucker.

Die Einfuhr von Zuckerrüben ist bekanntlich zollfrei. Größere Mengen Rüben können nicht eingeführt werden, da ihr Wert keine größeren Frachten verträgt. Nur die an der Grenze gelegenen Zuckerfabriken können Zuckerrüben aus dem Auslande beziehen; die Hauptmenge wird aus Rußland bezogen. Es handelt sich im ganzen nur um 4—500 000 dz; ebensoviele Zuckerrüben werden aber auch ausgeführt, hauptsächlich aus Schlesien nach Österreich.

## Über Probenehmen in metallurgischen Betrieben.

Von EDUARD JUON, Chefchemiker.

(Schluß von S. 1548.)

Ganz andere Vorsichtsmaßregeln müssen bei Entnahme von Durchschnittsproben aus Metallen beobachtet werden. Hier ist eine Probe durch „Verjüngung“ (die doch in der vorigen Gruppe im Prinzip stets beibehalten werden mußte) infolge der Fertigkeitseigenschaften des Materials (Härte und Zähigkeit) meistens von vornherein als ausgeschlossen zu betrachten. Es werden Betriebsproben aus größeren Mengen Metall stets mehr oder minder Stichproben sein, es sei denn, daß die Probe im Schmelzfluß genommen werden kann. Allerdings hat man bei auf feuerflüssigem Wege gewonnenen Metallen auch weniger mit Ungleichmäßigkeiten in der Zusammensetzung zu tun. Andererseits aber haben die allenfalls

vorkommenden Ungleichmäßigkeiten infolge der oft erforderlichen Reinheit der Metalle für ihre technische Verwendung noch viel größere Bedeutung als bei den Rohmaterialien. Proben von Metallen zerfallen, nach äußeren Merkmalen, gleichfalls in zwei charakteristische Gruppen: Proben aus größeren Mengen kalten Metalls, vorwiegend zum Zweck der Kontrolle über Einhaltung von vereinbarten Lieferungsbedingungen oder sonst bei An- und Verkäufen größerer auf dem Platz lagernder Vorräte genommen; und andererseits ausgesprochene Betriebsproben, zur Betriebskontrolle und fast immer aus flüssigem Metall, bei Abstichen, Güssen usw. geschöpft.

In Kontrakten über Metallieferungen wird oft die durchschnittliche Zusammensetzung des betreffenden Metalls strikt vorgeschrieben. Dies dürfte indessen nur bei sehr teuren und in verhältnismäßig geringen Quantitäten lieferbaren Metallen sowie bei für feinmechanische Konstruktionen (Uhren, physikalische Meßinstrumente) bestimmten Legierungen u. dgl. angängig sein. Durchschnittsproben aus Edelmetallen werden ja ohnehin stets nach Einschmelzen der ganzen fraglichen Menge genommen.

Bei großen Mengen technischer Metalle ist eine solche Vorschrift schon aus dem Grunde zu vermeiden, weil, wie gesagt, eine richtige Durchschnittsprobenahme gar nicht durchführbar ist. Es müßten in betreffenden Lieferungsverträgen stets nur Stichproben vorgeschrieben sein, und dementsprechend nur von einem bestimmten Maximum an schädlichen oder einem Minimum an nützlichen Ingredienzien die Rede sein. Bei Überschreitung des Maximums in einer verabmachten Anzahl von Stichproben müßte die ganze Lieferung zur Verfügung gestellt werden dürfen; hingegen könnte die Überschreitung des Minimums eine entsprechende Preiserhöhung bewirken. Sind betreffende Proben in großer Anzahl auszuführen, so wäre es oft von großem Vorteil, sich über die anzuwendenden analytischen Methoden ebenfalls im voraus zu verständigen. In vielen Fällen besitzt ein Laboratorium eigens für solche Proben ausgearbeitete, schnell auszuführende Verfahren, die auf absolute Richtigkeit wohl keinen Anspruch erheben, jedoch, in großer Anzahl und von eingefüpter Hand ausgeführt, relativ ganz gute Verhältniszahlen liefern. Als allgemein bekannte Proben solcher Art seien z. B. die kolorimetrischen Proben von Eggertz für Kohlenstoff im Stahl oder die von Wiborgh für Schwefel im Eisen genannt. Ist im Lieferungsvertrag keine Untersuchungsmethode angegeben, so ist die Anwendung ähnlicher Methoden ausgeschlossen; es dürfen nur absolut richtige Zahlen geliefert werden; die Arbeitsmenge wird erheblich vergrößert. Durch gegenseitige Vereinbarung einer einfachen Untersuchungsmethode ist es mir in mehreren Fällen gelungen, nicht nur an Arbeit zu sparen, sondern auch vielen Differenzen vorzubeugen. So war es z. B. einmal bei einer Lieferung von südrussischem weißen Roheisen an ein polnisches Werk, wobei ein Maximalgehalt an Schwefel vorgeschrieben war. In einem

anderen Falle — in Oberschlesien — bei einem vereinbarten Maximalgehalt von Kohlenstoff in zu lieferndem Würfelnickel. In einem dritten Falle handelte es sich um den Arsengehalt in einer sehr großen Lieferung Schwarzkupfer. In letzterem Falle wurde sogar erst ein vereinfachtes Verfahren von beiden interessierten Laboratorien gemeinsam ausgearbeitet. In allen Fällen erwies sich eine derartige Vereinbarung als sehr zweckmäßig.

Für die Teilung der aus Metallen gemeinsam von beiden Parteien entnommenen Proben gilt im übrigen das Gleiche, was bei Besprechung der Rohmaterialienprobe gesagt wurde. Die Teilung erfolgt selbstredend auch nur nach möglichster Zerkleinerung des Materials, also entweder aus gestampftem, pulverförmigem Metall (bei harten und spröden Metallen) oder aus Bohr-, resp. Hobelspanen. (Säge- und Feilspane hingegen sind verpönt!)

Bei dieser Gelegenheit erscheint es am Platz, auf einen nicht selten bei der Zerkleinerung von Metallproben vorkommenden Fehler aufmerksam zu machen. Es ist wohl schon manchem Anfänger passiert, daß er von zerkleinertem Material, um die Auflösung in Säuren zu beschleunigen, das Feinste von der Probe absiebte und in Arbeit nahm. Ein derartiges Verfahren ist in keinem Falle zulässig. Eine eingehendere Untersuchung über Verschiedenheiten der Zusammensetzung in feinen und groben Körnern und Spänen der verschiedensten Materialien habe ich in Arbeit. Es sei nur erwähnt, daß in den feinsten Teilchen einer Legierung die spröderen Bestandteile der Legierung gewissermaßen angereichert sind. So enthalten die feinsten Bohrspäne eines stark phosphorhaltigen Eisens fast stets mehr Phosphor, und die feinsten Späne eines zinnhaltigen Schwarzkupfers mehr Zinn als die größeren Späne. In spröden (nicht bohrbaren) Legierungen ist solch eine Anreicherung noch auffallender. Zerkleinert man eine solche durch Draufhämtern und siebt die erhaltene Probe durch, so findet gleichfalls ein mehr oder weniger deutliches Anreichern des einen Bestandteiles statt. Dieses ist bisher bestätigt gefunden bei Silicium in Eisensilicium, bei Mangan im Ferromangan, bei Kohlenstoff in technischem Nickel, bei Verunreinigungen im Aluminium. Auch in durch die Natur zerkleinerten Produkten konnte ich ein ähnliches Verhältnis konstatieren; so fand ich in Platinseifen des nördlichen Urals, daß die größeren Körner im Platin sand stets größere Mengen von Osmiridium enthalten, als die staubfeinen, und daß sich auch im Mengenverhältnis zwischen Osmium und Iridium in demselben ein bestimmter Zusammenhang mit der Korngröße nachweisen läßt. Also auf jeden Fall: nie durchsieben!

Liegt ein einzelnes Gußstück von Metall vor, so gestaltet sich die Entnahme einer Durchschnittsprobe natürlich einfacher. Immerhin muß aber an recht vielen verschiedenen Stellen des Blocks oder Stücks angebohrt werden. Zudem muß die Bohrung recht tief, mindestens bis zur Mittelachse des Blocks, gehen, da sich die Zusammensetzung stets in der Richtung von Ober-

fläche zum Kern hin verändert. Stets bemerkbar ist auch die Verschiedenheit in beim Erstarren des Gußstücks oben und unten gelegenen Schichten. Wenn die erstgenannten Verschiedenheiten von den Abkühlungsverhältnissen abhängen, so werden letztere mit den spezifischen Gewichtsverhältnissen und Saigerungen im Zusammenhang stehen. Aus diesen Gründen zieht man es oft vor, den Block oder das Blöckchen durch ihre Querschnittsflächen zu zersägen und dann die Probe durch Abhobeln von der Schnittfläche (in verschiedenen Richtungen) zu nehmen. Daß eine jede Metalllegierung auch in ihren kleinsten Teilchen Ungleichmäßigkeiten aufweist, zeigt schon die mikroskopische Analyse. Die Ungleichmäßigkeiten in der Zusammensetzung von in der Form erstarrten Metallen sind teils aus dem feuerflüssigen Bade (wie später gezeigt werden soll) mit hinübergekommen, teils sind sie, wie gesagt, bei dem Abkühlen und Erstarren entstanden. In dieser Hinsicht sind sie den gleichen Gesetzen wie gefrierende einfache Lösungen (z. B. von Salzen in Wasser) unterworfen. Ohne näher auf die hierbei in Betracht kommenden molekularen Vorgänge einzugehen, sei nur gesagt, daß auch bei Lösungen feuerflüssiger Metalle ineinander die erhaltene Legierung um so gleichmäßiger und einheitlicher wird: 1. je höher die Schmelztemperatur über dem Schmelzpunkte der betr. Metalle gelegen hat, und 2. je inniger die Metalle mechanisch durcheinander gemischt worden sind.

Eine langsamere Abkühlung nach Abguß in die Form wirkt einerseits der Bildung von ungleichen Spannungen entgegen, andererseits hemmt sie den Austritt von Gasen und fördert somit Blasenbildung. Diese Einflüsse greifen oft ineinander. Hat die Herstellungstemperatur eben den Schmelzpunkt der betr. Legierung erreicht, so geht die Masse des Metalls in dickflüssigen oder halbfesten Zustand über, in welchem sie geknetet, gepreßt und nochmals erwärmt werden muß, um homogen zu werden. Auch richtig flüssig geschmolzene Metalle müssen vor dem Abstich noch durcheinander gerührt werden, und bei ziemlich allen Metallraffinationen hat das sogen. „Polen“ außer der Reduktion von Oxyden auch noch den Zweck, umzurühren. Dieses wird überflüssig, wenn das Metall geschmolzen und dann zum Sieden gebracht worden ist. Gerade wie bei gewöhnlichen Lösungen, ersetzt ein lebhaftes Kochen ein mechanisches Umrühren in vollkommener Weise. Auch ein Durchblasen von Luft durch das flüssige Metall hat die gleiche Wirkung. Bezuglich dieser Verhältnisse weisen die Herstellungsarten von technischem Eisen sämtliche typischen Formen auf; es läßt sich die Einwirkung dieser Verhältnisse auf die Ungleichmäßigkeit des erhaltenen Produkts — also auch auf das Probenehmen — gerade am Eisen gut studieren. Puddelleisen ist in halbfüssigem Zustande erhalten. Flüsseisen (aus Martinofen, Bessemer- oder Thomasbirne) ist ganz dünnflüssig abgegossen und vor dem Abguß ungerührt. Beide kühlen an der Luft ab. Tiegelstahl wird gleichfalls vollkommen geschmolzen, zudem läßt man ihn, geschmolzen, noch abstehen, und die Ab-

kühlung wird verzögert; man erhält so den gleichmäßigsten technisch hergestellten Stahl. Durch analytische Untersuchungen gegossener oder gewalzter Stäbe verschiedener Provenienz an verschiedenen Stellen der Stäbe lassen sich die Homogenitätsverhältnisse nachweisen, und jeden-

falls muß bei Entnahme von Proben möglichst Rücksicht auf die Entstehungsart des Metalls genommen werden.

Hier einige Beispiele, für welche — es sei ausdrücklich bemerkt — nicht etwa auffallend unnormale Materialien gewählt wurden:

	C	Mn	P	Si	S
I. Stäbe aus gegossenen Blöckchen von 15 × 15 × 50 cm:					
a) Tulaer Tiegelstahl:					
1. an dem Kopfende . . . . .	0,891	0,20	0,016	0,056	—
2. an dem geometrischen Zentrum . . .	0,890	0,19	0,017	0,060	—
3. an dem Fußende . . . . .	0,885	0,19	0,017	0,058	—
b) Uraler Bessemerstahl:					
1. an dem Kopfende . . . . .	0,40	0,68	0,042	—	0,011
2. an dem geometrischen Zentrum . . .	0,40	0,69	0,040	—	0,008
3. an dem Fußende . . . . .	0,37	0,75	0,041	—	0,008
c) Südrussischer Martinstahl:					
1. an dem Kopfende . . . . .	0,56	0,48	0,040	0,132	0,021
2. an dem geometrischen Zentrum . . .	0,52	0,49	0,032	0,128	0,021
3. an dem Fußende . . . . .	0,50	0,42	0,033	0,101	0,016
II. Bleche von 5 mm Stärke:					
a) aus Puddleisen:					
1. Mitte . . . . .	0,22	0,33	0,021	0,16	0,011
2. eine Seitenkante . . . . .	0,20	0,34	0,018	0,15	0,009
3. andere Seitenkante . . . . .	0,19	0,35	0,014	0,16	0,009
b) aus Martineisen (basisch):					
1. Mitte . . . . .	0,27	0,59	0,034	0,038	—
2. eine Seitenkante . . . . .	0,21	0,50	0,021	0,040	—
3. andere Seitenkante . . . . .	0,23	0,58	0,028	0,038	—
III. Südrussische Walze aus dem Flammenofen (Komposition):					
a) Kern . . . . .	2,72	0,45	0,086	0,54	0,26
b) Oberfläche vom Zapfen . . . . .	2,95	0,37	0,118	0,66	0,16
IV. Nickel (Durchschnitt aus 12 Würfeln):					
a) Proben aus dem Zentrum . . . . .	0,51	—	—	0,21	—
b) Proben aus den Kanten . . . . .	0,12	—	—	0,03	—

Es ist außerdem z. B. bekannt, daß es selbst in Tiegeln nicht gelingt, vollkommen homogene Legierungen von Wolfram, Chrom, Molybdän mit Eisen, resp. die entsprechenden Stahlsorten herzustellen, wogegen Nickelstahl von recht gleichmäßiger Zusammensetzung aus dem Schmelzofen kommt.

Den Einfluß der Abkühlungsdauer betreffend, seien noch Beispiele von Roheisenproben angeführt, wobei von den gleichen Abstichen je eine Probe Roheisen in einer Masselform normal und je eine andere im nassen Sand gegossen und daher beschleunigt abgekühlt ist.

Analysen des Nadeshdinskiwerks	C ge- sam	C Gra- phit	Mn	Si
I. Sorte, { in Sand gegossen	3,77	2,94	—	1,47
heißer				
Abstich { „ Form	4,01	3,24	0,87	1,43
I. Sorte, { in Sand gegossen	3,79	2,81	1,64	1,38
kälterer				
Abstich { „ Form	3,95	2,90	1,46	1,54
II. Sorte, { in Sand gegossen	3,57	2,71	0,91	0,87
„ Form	3,84	2,15	0,70	0,90

Daß z. B. langsam gekühltes Wismut das spez. Gew. = 9,93, schnell gekühltes das spez. Gew. = 9,68 hat, ist bekannt.

Künstlich hergestellte Legierungen im eigentlichen Sinne des Wortes (also Weiß- und Gelbmetalle, Bronzen, Kupfernickel, Mangankupfer u. a.) sind ebenfalls nie homogen, und es walten hier die gleichen Beziehungen zu Schmelztemperatur, Abkühlungsdauer usw. Schließlich fehlt es bei Abkühlung von Legierungen nicht an der Erscheinung, die als „Saigerung“ bezeichnet wird, welche gleichfalls bei technischen Eisenkohlenstofflegierungen am besten beobachtet worden ist. Man versteht unter „Saigerung“ ein Ausscheiden von bevorzugt einem Bestandteil der Legierung an einer bestimmten Stelle des Gußstücks, gewöhnlich an Hohlräumen oder undichten Stellen, die sich beim Abkühlen im Inneren des Stücks bilden. Beim Verwalzen oder Ausschmieden des Stücks gelangt dann die Aussigerung manchmal an die Oberfläche in Form von Linsen, Schuppen oder Blättchen. Oft ist eine solche Aussigerung als solche leicht durchs Auge erkennbar; jedoch muß bei anormalem

Analysenresultat stets erwogen werden, ob nicht vielleicht eine solche Aussaigerungsstelle in die Probe gelangt sein und das Resultat beeinflußt haben kann. So wurden im Martinwerk der „Société de l'Oural-Volga“ gefunden (1901):

	SiO <sub>2</sub>	FeO	MnO	CaO
Schlackeneinschluß aus der Blase eines Gußeisenblocks . . . . .	10,35	25,65	63,24	—
Dasselbe, aus dem Hohlräum eines Flußeisenblocks . . . . .	3,52	38,58	55,99	0,11

	C	Mn	Si	P
Eisen aus dem nämlichen Flußeisenblock:				
a) von den Wandungen des Hohlräums . . . . .	0,10	1,986	0,16	0,024
b) von anderen Stellen des Blocks . . . . .	0,12	0,38	0,08	0,019

Braungefärbte, nichtmetallisch aussehende Schuppen, die sich beim Auswalzen von Blechen aus verschiedenen Flußeisenblöcken an den Oberflächen der Bleche ausschieden (Huldschinsky-werke O.-S. 1900) enthielten:

Mn	Fe	Si
26,08—50,13	48,15—24,51	1,00

Sehr undichte Stellen aus einem dünnen Querschnitt einer gegossenen Reinkupferplatte (Elektrolyt) aus

	Cu	O	As	Sn	Pb
Alagir (Kaukasus) .	99,07	0,11	0,67	0,08	0,05
Probe aus anderen Stellen derselben Platte . . . . .	99,90	0,02	0,06	0,01	Spur

Was übrigens die Mangananreicherungen im Martinflußeisen anbetrifft, habe ich die Erfahrung gemacht, daß sie oft keine eigentlichen Saigerungen sind, sondern dadurch entstanden, daß Betriebsmeister oft das Ferromangan — der Ersparnis halber — statt in den Ofen direkt in die Gießpfanne tun. Sind die Stücke groß und nicht genügend vorgewärmt, so erfolgt keine innigere Durchmischung mehr, vielmehr zieht sich das Mangan in ungleichmäßigen Schichten durch die Ausgußöffnung. Besonders in den letzten Blöcken sind dann manganreichere Zonen zu konstatieren.

Soweit über Proben aus erstarrten Metallen. In Hüttenbetrieben wird es bei Betriebsproben wohl stets möglich sein, die Probe in geschmolzenem Zustande zu entnehmen. Dies vereinfacht die Prozedur natürlich beträchtlich. Jedoch wurde schon früher gesagt, daß die Inhomogenität in erstarrten Metallstücken nicht nur beim Erstarren und Abkühlen derselben entstanden sind, sondern zum Teil aus dem flüssigen Bade mit hinübergenommen werden. Somit ist man auch bei Entnahme von Proben aus Metallen in feuerflüssigem Zustande nicht vor Fehlern sicher. Es gilt in dieser Hinsicht das Gleiche,

was bei Besprechung der Probenahme von geschmolzenen Schlacken, Steinen usw. gesagt wurde, wenngleich naturgemäß die Ungleichmäßigkeiten in der Zusammensetzung geschmolzener Metalle geringer sind.

Auch hierüber seien einige Beispiele aus der Praxis angeführt: In dem größten Uraler Holzkohlenhochofenwerk — Nadeshdinski Sawod — wird auch Spiegeleisen, resp. Manganeisen (mit bis zu 36 % Mn) auf Holzkohle erblasen. Es wurden (1903), um einen Modus für Entnahme von richtigen Durchschnittsproben aus einzelnen Abstichen festzustellen, von mir folgende Proben in den einzelnen Abstichen einer Tagesproduktion ausgeführt:

% Mn in Ab- stich Nr.	Mit einem Löffel aus dem flüssigen Strahl geschöpfte Proben:			Aus den bereits er- starnten Masseln abgeschlagene Proben		
	Beginn des Abstichs	Mitte	Schluß des Abstichs	a.d.erst. Partie	Mitte	a.d.letzt. Partie
49	—	17,98	—	—	18,23	—
50	—	—	—	21,14	18,57	17,77
51	22,84	19,34	18,71	22,45	18,96	18,95
52	22,01	18,92	22,34	21,63	17,50	19,44
die erst. 53 Tropfen des Strahls	—	—	—	20,41	—	—
54	23,01	—	—	—	20,26	—
55	24,73	—	—	—	21,53	—
56	23,96	20,83	—	—	20,75	—

Bemerkenswert ist auch hier die Anreicherung in den ersten aus dem Ofen gelangenden Partien. Bei entsprechenden Fabrikationen in Kokshochöfen, in denen für Manganeisen bedeutend höhere Temperaturen erzeugt zu werden pflegen, werden freilich keinesfalls so große Schwankungen im Mangangehalt vorkommen. Jedoch selbst in Flammöfen mit Reversier-Gasfeuerung und vor Abstich des Metalls, also im flüssigsten Zustande desselben, ist das Metallbad nicht ganz homogen. So wurden z. B. aus dem geschmolzenen Bade eines 20 t-Martinfens („Moskauer Metallfabrik“ 1893) von der Oberfläche des geschmolzenen Metalls (Charge für Stahlguß) an verschiedenen Stellen, — angefangen vom Rande — je ca. 1 m voneinander entfernt — Proben geschöpft. — Man erhielt:

	C	Mn	Si
I. Unmittelbar vor Ferromanganzusatz:			
1. Stelle der Oberfläche	0,12	0,060	0,082
2. " " "	0,14	0,068	—
3. " " "	0,14	0,078	0,066
(Mitte des Bades)			
4. Stelle der Oberfläche	(0,13)	0,19	0,21*
5. " " "	0,15	0,070	0,069
II. Nach Zusatz v. Ferromangan und Roheisen:			
1. Stelle der Oberfläche	0,36	0,49	0,14
2. " " "	0,51	0,66	—
3. " " "	0,47	0,52	0,11
(Mitte des Bades)			
4. Stelle der Oberfläche	0,50	0,60	—
5. " " "	0,49	0,59	0,13
•) Schlacke?			

Bei Abguß in die Pfanne findet noch eine Durchmischung statt. Es enthielten:

	C	Mn
Das 1. Gußstück . . . . .	0,47	0,55
„ 10. „ . . . . .	0,44	0,54
„ 21. „ . . . . .	0,43	0,52

Schließlich seien noch Proben aus einer Kupferhütte (Bogoslowsk 1900) erwähnt, welche bei Beendigung des Raffinierungsprozesses aus einem Raffinadflammofen genommen wurden. Es war das ein ca. 1,5 tons fassender Ofen, aus dem das Kupfer nach Beendigung des Prozesses ausgeschöpft und in Blöckchen von je 20 kg gegossen wurde.

	Cu	O
Proben genommen beim Gießen des ersten Blöckchens . . .	99,70	0,10
„ mittleren „ . . . . .	99,65	0,09
„ letzten „ . . . . .	99,43	0,29

Zum Schluß über Metallproben sei noch einer weiteren oft unbeachteten Fehlerquelle gedacht, die sich gleichfalls bei der Probenahme einschleicht: der Abnutzung der Instrumente bei der Zerkleinerung der Probe. Bohrer, Hobel, Meißel, Mörserteile werden selbst bei Bearbeitung weicherer Metalle stets in Anspruch genommen. Teilchen der Instrumente gelangen in die Probe und verunreinigen sie. Dies läßt sich sehr einfach konstatieren, wenn man die betreffenden Instrumente von Zeit zu Zeit abwägt. Der Verlust ist stets ein nicht unbedeutender. Wollte man mit Säge oder Feile hantieren, so wäre die

Abnutzung des Instrumentes natürlich noch viel bedeutender (der viel größeren Anzahl von dünnen Schneiden ma Instrumente entsprechend). Aus diesem Grunde ist die Anwendung derartiger Instrumente bei Proben, wie bereits erwähnt, nie empfehlenswert. Ist dieselbe jedoch nicht zu umgehen (wie z. B. bei Sauerstoffbestimmungen in Metallen, wo eine staubfeine Probe nötig ist), so muß dieselbe z. B. bei Kupfer- oder Zinkproben erst durch einen Magneten vom Eisenpulver gereinigt werden. Ist weiches Eisen in Feilspänen zu untersuchen, so sollte die Säge aus hartem Spezialstahl gefertigt sein, oder aber es muß die Größe der Verunreinigung der Probe für sich bestimmt und der hierdurch entstandene Fehler berücksichtigt oder abgezogen werden. Ich kann nicht umhin, auch für Verunreinigung von Proben durch Instrumente ein mir erst kürzlich vorgekommenes Beispiel zu erwähnen, welches, da es sich um eine Bestellung handelte, beinahe verhängnisvoll geworden ist und lehrreich zu sein scheint. Es handelte sich um eine Untersuchung von Jekaterinburger Quarzen verschiedener Provenienz und Sorten (bestimmt zur Fabrikation von Dinassteinen). Die Proben schienen von vorzüglichster Reinheit zu sein; man war daher nicht wenig erstaunt, in denselben der Analyse nach noch beträchtliche Mengen von Eisen zu finden. Nach näherer Untersuchung fand man, daß das Eisen aus dem eben neu in Benutzung genommenen gußeisernen Laboratoriumsmörser stammte. Darauf wurden die Quarzproben erst gebrannt (wodurch sie zerbröckeln) und direkt im Achatmörser kleingerieben. Der Unterschied zwischen den Analysen der falsch und richtig genommenen Proben des gleichen Materials war ein ganz enormer:

Fundort des Quarzes	Qualität	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		Glühverlust	
			erste (falsche) Probe aus d. eis. Mörser	zweite (richtige) Probe ohne Mörser	erste (falsche) Probe mit Mörser	zweite (richtige) Probe ohne Mörser
1. Station Taraskowo . . . . .	Ia	97,20	99,10	1,80	0,36	0,12
2. „ Kossulino . . . . .	IIa	97,00	99,00	2,04	0,40	0,15
3. „ Mramorskya . . . . .	Ia	97,64	98,98	1,48	0,40	0,28
4. „ Utkusk . . . . .	IIa	97,76	98,86	1,72	0,49	0,16
“ „ . . . . .	Ia	97,76	99,20	2,08	0,32	0,18
“ „ . . . . .	IIa	97,08	99,14	1,80	0,40	0,20
“ „ . . . . .	Ia	96,92	99,24	1,80	0,30	0,20
“ „ . . . . .	IIa	97,70	99,16	1,68	0,38	0,17

Allerdings ist das ein krasses Beispiel, insofern hier drei für solche Fehler besonders günstige Umstände zusammentrafen: 1. der neue Mörser; 2. ein besonders hartes und 3. ein durch Reinheit vorzügliches Material. Später fand man, daß jeder starke Hammerschlag auf den betreffenden Stücken Quarz graue Berührungsspuren hinterließ; nach Abschaben und Zerkleinern dieser Spuren ließen sich feinste Eisenteilchen aus denselben ganz deutlich durch einen Magneten isolieren.

Außer all den nun allgemein gekennzeichneten Proben von Rohmaterialien und Fertigprodukten sind es noch hauptsächlich Gase und Wässer, deren Probenahme und Analyse von Hüttenlaboratorien oft ausgeführt werden muß. Bei

beiden ist die Probenahme gleichfalls nicht so einfach, wie es dem Ungeübten scheinen dürfte; sie erfordert eine ganze Reihe von besonderen Erwägungen. So ist bei Gasproben z. B. die Wahl der Stelle der Probeentnahme von großer Wichtigkeit, insbesondere soweit Druck- und Temperaturverhältnisse davon beeinflußt werden. Es sind mir vielfache, ganz eigenartige Zusammenhänge dieser Verhältnisse nicht nur mit quantitativen, sondern auch mit qualitativen Gaszuständen aus der Praxis bekannt. Über Wertlosigkeit einzelner Bestimmungen im Gebiete der technischen Gasanalyse, in gleicher Weise auch bei Wasser und damit zusammenhängenden Kesselsteinuntersuchungen, ist übrigens

schon des öfteren geschrieben worden (s. z. B. Prof. Ferd. Fischer, „Das Wasser“ und desselben Verf. „Chemische Technologie der Brennstoffe“), wie es überhaupt über Wasser und insbesondere über Gas, gerade was deren Probenehme anbetrifft, viel ausführlichere literarische Angaben gibt. Es würde uns auch sonst zu weit führen, an dieser Stelle die vielen bei Gas- und Wasseruntersuchungen vorkommenden Sonderheiten zu besprechen und zu würdigen. Die klassischen Werke von Ferd. Fischer, Cl. Winkler, W. Hempel haben in dieser Hinsicht auch die Bedürfnisse des in der Praxis stehenden technischen Chemikers nicht unberücksichtigt gelassen. In analytischen Spezialwerken allgemeinen Inhalts wird über technisches Probenehmen und selbst auch über Vorbereitungen, Zerkleinerung der Probe naturgemäß wenig oder gar nicht gesprochen, aber auch in bekannten Werken spezieller Richtung (Hüttenlaboratorien, Eisenuntersuchungen usw. betreffend) sind praktische Winke sehr spärlich. Nimmt man zu allem im vorhergehenden nur allgemein Ange deuteten noch die ganze Menge von Eigentümlichkeiten in speziellen Gebieten der Untersuchung von feuerfesten Materialien, Tonproben Brennmaterialienproben usw., so wird man finden, daß der Gegenstand der praktischen Probeentnahmen für sich allein einer Behandlung in einem speziellen, mit Beispielen aus der Praxis verschenen Werke oder Leitfaden wohl würdig wäre. Dem Anfänger würde so ein Leitfaden auf alle Fälle willkommen sein und ihm viel Mühe und Enttäuschungen ersparen. Aber auch sonst würde es bei größerer Berücksichtigung der angeregten Fragen einige Gründe von Analysenfehlern und Analysendifferenzen weniger geben.

Wir können es nicht unterlassen, bei dieser Gelegenheit zum Schluß noch einem anderen Wunsche im Interesse der Bedeutung chemischer Untersuchungen in der Technik, und speziell der Hüttentechnik, Ausdruck zu geben, und glauben hierbei auch Hunderten von Hüttenchemikern aus dem Herzen zu sprechen. Außer der chemisch-analytischen Untersuchung werden Hüttenmaterialien und Produkte noch vielen anderen Proben unterworfen. Neue Erze werden oft, zur Beurteilung der praktischen Ausbeute, einer Schmelzung oder Verschlackung in kleinen Tiegeln unterworfen; Tone werden durch Schläm men auf mechanisch beigemengte Sandarten untersucht, auch wird praktisch ihr Bindevermögen bestimmt; in neuen Partien von Brennmaterialien werden praktische Brennwertbestimmungen in Kesselfeuерungen ausgeführt; in Metallen werden mechanische Eigenschaften durch Schmieden, Zerreissen, Stauchen usw. bestimmt; feuerfeste Materialien werden praktisch in Probeöfen auf ihre Feuerfestigkeit geprüft usw.

Alle derartigen Proben werden gewöhnlich in den betreffenden Betrieben selbst von Ingenieur oder Meister ausgeführt und dienen oft zur Kontrolle oder Ergänzung der chemischen Analyse. Metalle werden regelmäßig systematisch auf ihre Festigkeitseigenschaften in eigens hierzu eingerichteten „mechanischen Laboratorien“ ge

prüft. Indessen erfährt das chemische Laboratorium höchst selten von den Resultaten der gekennzeichneten Proben. Es ist das eine fast allgemein verbreitete sehr traurige Erscheinung, die im Interesse der Hüttenwerke selbst eine Abänderung dringend erfordert. Unbedingt müßten sämtliche genannten Untersuchungen in enger Verbindung mit dem chemischen Laboratorium stehen.

Es ist mit Bestimmtheit zu sagen, daß dann unsere Kenntnis der Zusammenhänge, die zwischen Zusammensetzung und mechanisch-physikalischen Eigenschaften vieler technischer Stoffe besteht, zum Nutzen der Technik viel weniger oberflächlich wäre, als wie sie jetzt anerkanntermaßen ist. Tausende von Kleinigkeiten, die bei dem jetzigen Zustande unbeachtet vorübergehen, würden, von einheitlicher Seite wissenschaftlich beobachtet und registriert, nicht selten eine Gesetzmäßigkeit enthüllen, die, zum Verständnis vieler jetzt unklarer Beziehungen beitragend, von größter Wichtigkeit werden könnte. Wenn es nicht gehen soll, daß die gekennzeichneten Untersuchungen alle „unter dem gleichen Dache“ ausgeführt, also sämtliche betreffenden Apparate und Einrichtungen im gleichen Gebäude vereinigt werden, so sollten die Arbeiten und die Leitung derselben ein und derselben Person anvertraut oder unterstellt sein. Wenn auch hierzu formelle Hindernisse existieren sollten, so muß zum mindesten — und das ist eine ganz allgemein geltende Forderung — über sämtliche Proben dem Laboratorium genau berichtet werden. Das Laboratorium seinerseits wäre verpflichtet, alle ihm mitgeteilten Resultate in Verbindung mit den Resultaten der chemischen Analysen gewissenhaft zu registrieren.

Auch das „Registrieren“ in metallurgischen Laboratorien hat — unserer Erfahrung nach — meistens eine schwache Seite. Proben werden eingesandt, mit „a“, „b“, „c“ oder „1“, „2“, „3“ bezeichnet, sorgfältig untersucht, ins Buch eingetragen. Und trotzdem ist mit demselben Moment, wo das Resultat an den betr. Einsender abgeschickt ist, auch jeder Nutzen der aufgewandten Mühe und Arbeit erschöpft, — gleich Null. Es sollte den Chemikern gestattet sein, ja, ihnen zur Pflicht gemacht werden, zu jeder eingehenden Probe zugleich die ganz genaue Bezeichnung derselben zu verlangen; also: wo, wann, durch wen und wie die Probe entnommen, zu welchem Zwecke die Analyse verlangt, ob die Probe eine zufällige Stichprobe oder eine Durchschnittsprobe (und dann aus welcher Quantität) ist n. dgl. Nur dann werden Laboratoriumsjournale von bleibendem Werte sein, und wird es z. B. auch nicht notwendig sein, bei einer Personaländerung in der Betriebsführung einen großen Teil von schon gemachten Untersuchungen nochmals durchzumachen, weil der neue Betriebsleiter die Materialien kennen lernen will, und aus dem Laboratoriumsjournal so eine Kenntnis nicht zu schöpfen ist.

Ja noch mehr: dann werden Betriebslaboratoriumsjournale auch für die Wissenschaft von Bedeutung und oft zu einer wahren Fundgrube von Beobachtungen werden, die, gesichtet

und geordnet, für die Entwicklung der Technik selbst sich von unberechenbarem Werte erweisen können.

## Grundsätze für die Prüfung von Mineralschmierölen.

Aufgestellt vom  
deutschen Verband für die Materialprüfungen der Technik.  
Zusammengestellt von  
DR. L. EGER-MÜNCHEN.  
(Eingeg. d. 23. 9. 1904.)

### A. Hauptprüfungen.

#### I. Durchsicht.

1. Die Durchsicht der Öle in dünner Schicht ist durch Ablaufenlassen an einer Glasfläche zu bestimmen.

#### II. Spezifisches Gewicht.

2. Das spezifische Gewicht kann nur als Kennzeichen für die Klassifizierung von Mineralölen bestimmter bekannter Herkunft, sowie als Identitäts- und Vergleichungsprobe dienen. Die Bestimmung dieser Eigenschaft ist beizubehalten.

3. Die Begrenzung des spez. Gewichtes in Rücksicht auf den Gebrauchszeit ist nicht erforderlich. Nur wenn Öle bestimmter Herkunft verlangt werden, sind zur Klassifizierung bestimmte Gewichtsgrenzen festzusetzen, die indessen nicht zu eng gezogen werden dürfen.

4. Die Bestimmung des spez. Gewichtes erfolgt je nach Art und Menge des Materials und dem verlangten Genauigkeitsgrad nach dem bekannten Verfahren (amtlich geeichte Aräometer, Pyknometer, Mohrsche Wage, Aräometer für kleine Ölmengen, Alkoholschwimmverfahren).

5. Als Einheitstemperatur für diese Bestimmung ist  $+15^{\circ}$ , als Gewichtseinheit Wasser von  $+4^{\circ}$  festzuhalten.

#### III. Konsistenz von Zylinderölen und ähnlichen dickflüssigen Ölen bei gewöhnlicher Temperatur.

6. Für betriebstechnische Zwecke genügt die Feststellung der Konsistenz im 15 mm weiten Reagensglas bei 30 mm Auffüllung. Eine erste Probe ist im unerhitzten Zustande, eine zweite nach 10 Minuten langem Erhitzen im kochenden Wasserbad zu prüfen. Beide Proben werden unmittelbar nach erfolgter Vorbehandlung 1 Stunde lang im Wasserbad der Beobachtungstemperatur ausgesetzt, welche den praktischen Erfordernissen anzupassen ist. Dann wird durch Umdrehen des Probeglasses die Konsistenz ermittelt.

7. Für zolltechnische Zwecke (Feststellung der Tara) ist das jeweilige im Zolltarif vorgeschriebene Verfahren anzuwenden. Nach dem zur Zeit vorgeschriebenen Verfahren ist ein kalibriertes Standglas von 40 mm lichter Weite und 60 mm Höhe bis zu 30 mm mit Öl zu füllen. Ist die Oberfläche des 1 Stunde auf  $+15^{\circ}$  gehaltenen Öles nach 2 Minuten langem Umkehren des Glases unverändert, so ist das Öl als salbenartig, sonst als flüssig zu bezeichnen.

8. Auch bei diesen Versuchen empfiehlt es sich, eine erste Probe im ursprünglichen Zustande,

eine zweite nach dem Erhitzen des Öles im kochenden Wasserbad zu prüfen.

### IV. Flüssigkeitsgrad.

9. Die Bezeichnung „Flüssigkeitsgrad“ (Viskosität) und die bisherige zahlenmäßige Ausdrucksweise sind beizubehalten.

10. Die Benutzung des Englerschen Apparates ist beizubehalten.

11. Die Abkürzung der Versuchsdauer bei Benutzung des Englerschen Apparates durch Bestimmung der Ausflußzeiten von 50 und 100 ccm, ist zulässig für dickflüssige Öle, für dünnflüssigere Öle aber nur als Kontrollversuch gegenüber der Ausflußzeit von 200 ccm. Bei Mangel an genügenden Ölmengen kann man auch mit kleineren Einfüllungen als 240 ccm arbeiten und durch Benutzung von Verhältniszahlen die Ausflußzeit von 200 ccm berechnen. Geschieht dies, so ist die eingefüllte Ölmenge im Prüfungsbericht anzugeben.

12. Die Ausführung der Bestimmungen bei  $+20$  und  $50^{\circ}$  für Maschinen- und Eisenbahnöle bei 100 und 150 oder  $180^{\circ}$  für Zylinderöle ist zu billigen.

13. Zur Entfernung zufälliger Verunreinigungen sind die Öle vor den Versuchen durch ein Sieb von  $1/2$  mm Maschenweite zu gießen. Sehr dicke Öle sind hierzu schwach zu erwärmen.

14. Über den Rückstandsbefund ist ein Vermerk in den Prüfungsbericht aufzunehmen. Bei allen Bestimmungen des Flüssigkeitsgrades ist auch vor und nach dem Versuch die obere Mündung des Ausflußröhrlchens auf das Vorhandensein etwaiger Verunreinigungen (insbesondere Gewebefasern) zu untersuchen.

15. Wasserhaltige Öle sind vor den Versuchen entweder durch Schütteln mit Chlorcalcium und Filtrieren durch trockenes Filter oder durch vorsichtiges Erwärmen auf  $110^{\circ}$  in offener Schale bis zum ruhigen Fließen zu entwässern. Mit dem entwässerten Öl ist eine Kontrollbestimmung auszuführen.

### V. Verhalten flüssiger Schmieröle in der Kälte.

16. Die Ermittlung des Kältepunktes ist im Rahmen der in dieser Hinsicht von den Verbrauchern gestellten Anforderungen durchzuführen.

17. Für die bestehenden Vorrichtungen zur Kältepunktsbestimmungen sind zurzeit keine Änderungen vorzuschlagen.

18. Bei der zahlenmäßigen Vergleichung des Fließvermögens durch das U-Rohrverfahren sind also 6 mm Rohrweite, 50 mm Wasserdruck, 1 Minute lange Druckeinwirkung, sowie 10 mm Minimalaufstieg beizubehalten.

19. Vorbehandlung der Proben: Zur Berücksichtigung der durch Temperaturreinflüsse bedingten Änderungen des Kältepunktes sind die Proben (je zwei Einzelversuche) nicht nur im Anlieferungszustand, sondern auch nach 10 Minuten langem Erhitzen auf etwa  $50^{\circ}$  zu prüfen. Bei dem im erhitzen Zustand geprüften Öl ist die Prüfung zu wiederholen, wenn das Öl bei der ersten Prüfung genügt hat.