

zulässig sein. C: Nr. 5 und 6 weichen mehr als zulässig, nämlich um 0,5–0,7% S nach oben ab. Ein Grund dafür läßt sich leider bisher nicht auf finden. In allen Fällen zeigten sich die Eisenniederschläge ganz oder so gut wie sulfatfrei, außer bei Nr. 6a, wo aber das Resultat gerade ein ziemlich hohes war. (Die aus 2 Laboratorien stammenden) Resultate der Gruppe C weichen allerdings lange nicht so sehr von A und B ab, wie es in früheren Jahren vor Aufstellung meiner Methode beinahe in der Regel zwischen verschiedenen Laboratorien stattfand, aber immerhin mehr, als man bei den Resultaten der anderen 8 Laboratorien erwarten sollte. Hoffentlich wird die durch Dr. Pattinson angeregte und von mir bestätigte genaue Präzisierung des bei der Fällung des Eisenniederschlags anzuwendenden Überschusses an Ammoniak und des späteren Überschusses an Salzsäure in Zukunft zur Vermeidung solcher Unterschiede führen.

An ungleichmäßiger Mischung des Musters kann der Fehler nicht liegen, ebenso wenig an ungleichmäßiger Aufschließung, da der in Rede stehende Pyrit sich leicht und mit sehr wenig Rückstand aufschließt; aber vielleicht an der Art der Fällung mit Chlorbaryum.

Jedenfalls hat die große Mehrzahl der Laboratorien (8 von 10) durchaus befriedigende Übereinstimmung in den Ergebnissen der Methode Lunge gezeigt. Die Abweichungen der in demselben Laboratorium damit erzielten Resultate voneinander betragen meist nur einige Hundertstel Prozent.

Nach der Methode Silberberger wurden von vornherein meist auch in dem gleichen Laboratorium viel stärker voneinander abweichende Resultate erzielt. Dies ist nicht zu verwundern, denn alle Beobachter ohne Ausnahme rügen einerseits ein trübes Durchgehen der Waschflüssigkeit und andererseits einen (bis auf $\frac{1}{2}$ % gehenden) Eisen-gehalt im Strontiumsulfat. Wenn also, wie es in der Tat der Fall ist, die Mittelgehalte nach Silberberger sich in den meisten Fällen nicht stark von denen nach Lunge unterscheiden, einige Male sogar nur um Hundertstel von Prozenten, so ist das ein ganz zufälliger, durch Kompensation grober offensichtlicher Fehler entstandener Umstand. Die Abweichungen der Resultate nach Silberberger von denen nach Lunge gehen übrigen- s ebenfalls oft nach unten, wie nach oben, letzteres im Maximum um 0,34%.

Alle Beobachter bestätigen auch die viel zeitraubendere und unangenehmere Arbeit, sowie auch den exzessiven Alkoholverbrauch, und stimmen darin überein, daß Silberbergers Methode in keiner Beziehung zu empfehlen ist.

Diese Methode wird ja vielleicht trotzdem außer ihrem Urheber noch einen oder den anderen Freund finden, und man kann natürlich keinem Chemiker verwehren, sie anzuwenden. Aber ihr Anspruch, an Stelle der Chlorbaryumfällung überhaupt und insbesondere bei der Pyritanalyse zu treten, ist durch vorstehende Untersuchung endgültig beseitigt.

Zusammenfassung.

Die Methode von Silberberger ist überhaupt und insbesondere für die Analyse von Pyrit zu verwerfen, obwohl sie durch zufällige Kompensation größerer Fehler zuweilen annähernd richtige Resultate ergeben kann.

Die Methode von Lunge hat in keinem Falle den von Silberberger angenommenen Fehler (Zurückhalten merklicher Mengen von Sulfaten im Eisenhydroxyd) gezeigt. Sie gibt in den Händen desselben Beobachters Resultate, die nur um Hundertstel von Prozenten voneinander abweichen; auch von den in 10 verschiedenen Laboratorien gemachten Analysen desselben Musters zeigten 8 durchaus genügende Übereinstimmung. Die Korrekturen für Verunreinigungen der Niederschläge und Löslichkeit des Baryumsulfats sowie für den Schwefelgehalt der „chemisch-reinen“ Reagenzien sind so unbedeutend und dabei zum Teil sich selbst kompensierend, daß sie das Resultat nur um einige Hundertstel von Prozenten verändern und daher für die allermeisten Fälle unterlassen werden können.

Die Vorschriften in Lunge's Veröffentlichungen sind in zwei Punkten dahin genauer zu präzisieren, daß bei der Fällung des Eisenhydroxyds ein Überschuß von 5 cem Salniakgeist und bei der Ansäuerung des Filtrats ein Überschuß von 1 cem konz. Salzsäure anzuwenden ist.

In dieser Gestalt ist die Lunge'sche Methode nach wie vor als maßgebende für die Pyritanalyse zu erklären.

Nachtrag.

In einer Sitzung der I. Sektion des V. Kongresses für angewandte Chemie, der ich nicht beiwohnen konnte, wurde eine Mitteilung von L. Lemaire verlesen, von der ich erst durch den Ende 1904 versandten Bericht des Kongresses (Bd. I, S. 381 ff.) Kenntnis erhalten habe. Diese Mitteilung ist ein Bericht über die Arbeiten einer von der Société Chimique niedergesetzten Kommission, welche Vorschläge über eine einheitliche Methode zur Bestimmung des Schwefels in Pyriten machen und dem Kongreß unterbreiten sollte. Die Kommission verwirft die trockenen Methoden zur Aufschließung des Pyrits und empfiehlt als maßgebend die Methode von Lunge mit der einzigen kleinen Modifikation, daß man das Volumen des Filtrats und der Waschwässer vom Eisenhydroxyd auf 500 cem bringen solle, in welchem Falle ein Rückhalt an Sulfaten im Eisenhydroxyd nicht zu befürchten sei.

Zur Schmelzpunktsbestimmung von keramischen Produkten.

Von J. BRONN, Berlin-Wilmersdorf.

(Eingeg. d. 13. 2. 1905.)

Vor kurzem¹⁾ wurde an dieser Stelle ein neuer elektrischer Iridiumofen der Firma W. C. Heraeus in Hanau beschrieben, in dem Versuche mit keramischen Massen bei Temperaturen von ca. 1800° ausgeführt werden konnten. Die Herstellungskosten eines solchen Ofens sowie die zu seiner

¹⁾ Z. angew. Chem. 18, 79 (1905).

Bedienung benötigte Stromstärke (ca. 1000 Ampères) sind jedoch derartige, daß wie in der betreffenden Beschreibung selbst hervorgehoben wird, „die Verwendung dieses Ofens in Industrielaboratorien fast auf unüberwindliche Schwierigkeiten stößt“. Es dürfte daher nicht unangebracht sein, hier einen anderen ebenfalls elektrisch heizbaren Ofen zu beschreiben, mit dem sich ungefähr die gleichen Temperaturen erzeugen lassen, der sich aber nicht teurer stellt als die bekannten Gasöfen von Perrot, Seger oder Rößler, und für den ein 100 Ampères starker Strom völlig ausreichend ist.

Der Ofen besteht aus einer offenen, ca. 50 cm langen Chamotterinne, die in Eisenblech eingefast ist. An den beiden Enden der Chamotterinne sind möglichst dicht abschließende und voneinander sowie dem Blechmantel isolierte stromzuführende Platten angebracht. Ein etwas längeres Rohr von ca. 70 mm Durchmesser aus Chamotte, Magnesit oder Marquardt'scher Masse wird derartig in die wagrechtstehende Chamotterinne eingebracht, daß das eine oder beide Rohrenden aus dem Ofen herausragen. Da bei sehr hohen Temperaturen die Röhren zum Durchbiegen neigen, so werden sie zweckmäßig durch eine untergelegte Leiste aus feuerfestem Material gestützt. Der Ofen ist nun fertig, und es bleibt nur übrig, ihn mit feinkörniger Widerstandsmasse des Verfassers, welche in diesem Falle aus nahezu reinem Kohlenstoff besteht, zu beschicken²⁾ und den Ofen an eine Stromquelle von ca. 100—120 Volt anzuschließen.

Einige Minuten nachdem der Ofen in den Stromkreis eingeschaltet ist, beginnt die Stromstärke zu steigen; da jedoch die Röhren aus feuerfester Masse zu schnelles Erhitzen nur selten vertragen, so empfiehlt es sich, beim Beginn des Versuches durch Zwischenschaltung eines regulierbaren Vorschaltwiderstandes den Strom etwas zu drosseln und so die Anwärmung zu verlangsamen. Etwa 30—40 Minuten nach dem Einschalten ist die Erhitzung schon so weit fortgeschritten, daß der Vorschaltwiderstand ausgeschaltet werden kann; eine zu schnelle Temperatursteigerung läßt sich auch dann dadurch vermeiden, daß man von Zeit zu Zeit auf einige Sekunden oder Minuten mittels daneben angebrachten Ausschalters den Strom unterbricht. Durch diese Maßnahme wird die Temperatur innerhalb des zu erhitzenden Rohres gar nicht oder fast gar nicht verringert, weil die das Rohr umgebende körnige Widerstandsmasse eine bedeutende Wärmemenge aufgespeichert enthält und auf eine viel höhere Temperatur als die des Rohres erhitzt ist. Solche hin und wieder wiederholten Stromunterbrechungen beschleunigen den Temperaturausgleich im Ofen.³⁾

²⁾ Näheres über Arbeiten mit loser körniger Widerstandsmasse („Kryptol“) befindet sich im Sprechsaal 1904, S. 1533 und 1679 (referiert: diese Z. 1905. 268 f.) und Elektrochem. Z., Januarheft 1905, sowie Schweizer. Pat. 27 642. Vergl. außerdem einen kurzen Bericht in Mitt. a. d. Berl. Bezirksverein 1904, Heft 1 S. 7 über einen Vorführungsvortrag des Verf.

³⁾ Da die elektrische Leitfähigkeit des Kohlenstoffs mit steigender Temperatur zunimmt, und der

Falls die bei voller Netzspannung erreichte Temperatur des Ofens für den beabsichtigten Zweck noch ungenügend ist, so muß die das Rohr umgebende Widerstandsschicht verstärkt werden, was ja ohne weiteres und ohne den Versuch zu unterbrechen geschehen kann. Hierdurch wird der Querschnitt des Stromleiters vergrößert, und infolgedessen steigen sowohl die Ampèrezahl wie die Temperatur.

Beim Arbeiten mit 110 Volt Netzspannung und Maximalstromstärke von 81 Ampère ließ sich die ganze Reihe Segerkegel bis Kegel 37 niederschmelzen, während der zur Kontrolle aufgestellte Segerkegel 39 aufrecht stehen blieb.

Um die Regulierbarkeit des Ofens festzustellen, wurde versucht, den Gang des Ofens so zu leiten, daß ein bestimmter eben sich zu neigen beginnender Kegel binnen einer vorgeschriebenen Zeit (z. B. erst nach 20 Minuten) mit seiner Spitze den Boden erreichte. Nach wenigen Versuchen gelang es, den Gang des Ofens so zu meistern, daß die darin vorkommenden Temperaturschwankungen unterhalb der Differenz in den Schmelztemperaturen zweier benachbarten Segerkegel liegen, also weniger als 20° betragen.

Die Versuche wurden mit Gleichstrom, Wechselstrom wie Drehstrom ausgeführt, ohne daß mit Bestimmtheit Anhaltspunkte über die Vorzüge oder Nachteile der einen oder anderen Stromart auf den Verlauf der Versuche herausgefunden werden konnten; a priori sollte man allerdings annehmen, daß Wechselstrom oder Drehstrom sich besser zur Hervorbringung sehr hoher Temperaturen eignen würde als Gleichstrom, welcher auf das leitend werdende Rohr eher einwirken könnte.

Der Ofen selbst weist trotz des recht häufigen Gebrauches keinerlei Schaden auf. Die Röhren

innere Widerstand der Ofens infolge dessen immer mehr und mehr abnimmt, so müßte doch, so wurde dem Verf. öfters von vielen sehr schätzenswerten Seiten entgegengehalten, sehr bald im Ofen eine kurzschlußähnliche Erscheinung eintreten. Dem ist nicht so: in den geschilderten Ofen steigt die Stromstärke nur bis zu einem bestimmten Maximum und kann dann selbst ohne Anwendung von Vorschaltwiderständen annähernd konstant erhalten werden. Dies Aufhören des Stromstärkezuwachses tritt ein, wenn der Energieverbrauch des Ofens (in Form von Wärmeabgabe an das Rohr und der Wärmeausstrahlung nach außen) der durch die gegebene Spannung und inneren Widerstand des Ofens bedingten Energiezufuhr gleich wird. Der ganze Vorgang ist außerordentlich ähnlich dem Verhalten eines Kohlenfadens in einer gewöhnlichen Glühlampe: der innere Widerstand des Kohlenfadens nimmt mit steigender Temperatur auch ab, aber die den Faden durchfließende Stromstärke und somit auch dessen Temperatur steigen nur so lange, als die zugeführte Energiemenge größer ist als die in Form von Licht und Wärme ausgestrahlte Energie. Sobald die letztere mit der ersten in Gleichgewicht kommt, bleibt die Glühlampe ruhig glühend und zeigt fast keine Stromschwankungen. Wird aber die Wärmeausstrahlung der Glühlampe, z. B. durch Einpacken der glühenden Lampe in Watte, verhindert, so steigt die Stromstärke, und falls die Sicherung nicht schon vorher durchschmilzt, kann das Glas weich werden und zusammenklappen.

in denen das Niederschmelzen der Segerkegel und ähnliche Schmelzpunktsbestimmungen ausgeführt wurden, hielten, falls die darin erreichten Hitzegrade die Schmelztemperatur des Kegels 30 nicht überschritten, bis 10 Einzelversuche aus; dabei wurden täglich nur 1–3 Versuche ausgeführt, so daß die Röhren den denkbar ungünstigsten Verhältnissen in bezug auf Ausdehnung und Kontraktion ausgesetzt wurden.

Beim Arbeiten bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des Kegels 30 werden die Röhren stärker angegriffen und mußten manchmal schon nach zwei Versuchen ausgewechselt werden.

Die hier beschriebenen Röhren sind geräumig genug, um gleichzeitig 12–15 Segerkegel (in der 25 mm hohen Ausführungsform) aufzunehmen, und sind derartig eingerichtet, daß Auswechseln, Hinein- und Hinausschieben der Versuchsobjekte während des Arbeitens möglich ist. Man kann also mehrere Versuchsreihen nacheinander ausführen, ohne den Ofen ganz kalt werden lassen zu müssen, wodurch viel Zeit und Strom gespart und die Röhren geschont werden.

So weit es gängig ist, empfiehlt es sich, Röhren, die von innen glasiert und infolgedessen gasdicht sind, zu verwenden. Beim Arbeiten bei sehr hohen Temperaturen kann man notgedrungen nur unglasierte Röhren nehmen. Da diese nicht gasdicht sind, so entsteht in den Röhren eine stark reduzierende Atmosphäre, welche sich sowohl durch Erniedrigung des Schmelzpunktes des Platins wie durch die Beeinflussung der Porzellanfarben offenkundig macht. Diese reduzierende Wirkung läßt sich dadurch abschwächen, daß man ein fast kapillares Rohr aus Marquardt'scher Masse in die Erhitzungsröhre einschiebt und von Zeit zu Zeit etwas Luft aus einem Gasometer durchströmen läßt.

Für die Bestimmung der Schmelzbarkeit der Tone, sowie für die meisten anderen keramischen Versuche dürfte die reduzierende Atmosphäre, die sich in nicht glasierten Röhren bildet, von wenig Belang sein, und bei Versuchen mit Porzellanfarben kommen meistens nur Temperaturen unterhalb Segerkegel 10 in Betracht, bei denen noch glasierte Röhren anwendbar sind.

Da bei den hier geschilderten Versuchen die Bildung von etwas Kohlenoxyd nicht zu vermeiden ist, so empfiehlt sich, die Öfen in nicht zu niedrigen Räumen, welche mit leicht zu öffnenden Fenstern versehen sind, aufzustellen. So konnte der Verf. in Gemeinschaft mit mehreren anderen Personen in einem mit keinerlei anderen Ventilationsvorrichtungen versehenen Zimmer mit diesen Öfen dauernd arbeiten, ohne daß irgend welche Gesundheitsschäden für die betreffenden oder die Nachbarschaft sich herausgestellt hätten.

Die mit den hier geschilderten Öfen erreichbare Temperatur entspricht dem Schmelzpunkte des Segerkegels 37. Zur Erzielung noch höherer Temperaturen konnte diese Anordnung nicht mehr verwendet werden, da es an geeigneten feuerfesten Röhren bis jetzt fehlte. Es mußte zu einer Tiegelanordnung zurückgegriffen werden, wobei jedoch die reduzierende Wirkung der Ofenatmosphäre

auf die erhitzten Gegenstände noch stärker zur Geltung kommt.

Es ist mit Sicherheit zu erwarten, daß, falls man noch feuerfesten und dichteren Röhren, z. B. Röhren aus geschmolzener Magnesia, im Handel erhalten könnte, man dadurch die Leistungsfähigkeit des Ofens nicht nur um 200 bis 300° erhöhen, sondern auch die Entstehung der reduzierenden Atmosphäre vermeiden würde. Aus diesem Grunde wäre daher nur zu begrüßen, wenn die Firma Heraeus, die ja hierzu die berufenste ist, in der Lage wäre, Röhren aus geschmolzener Magnesia in Verkehr zu bringen. Auch bei manchen anderen Versuchen, bei welchen die Anwendung von Röhren aus geschmolzenem Quarz infolge der relativ leichten Verdampfung von Kieselsäure gewisse Bedenken verursacht, dürfte geschmolzene Magnesia gute Dienste erweisen.

Die Apparate und Methoden zur Messung hoher Temperaturen.

Von J. BRONN, Berlin-Wilmersdorf.

(Eingeg. d. 13./2. 1905.)

Die Wahl eines Meßinstruments für hohe Temperaturen ist trotz der großen Mannigfaltigkeit der jetzt gebräuchlichen Apparate nicht sehr schwierig, da jede der Meßmethoden gewisse ihr allein eigene Vorzüge aufweist. Es hängt also wesentlich von der Art des Betriebes oder der Untersuchung, bei denen die hohe Temperatur gemessen werden soll, ab, welche der pyrometrischen Methoden für den gegebenen Fall am besten zur Verwendung kommt.

Großer Beliebtheit erfreuen sich die Thermoelemente nach Le Chatelier, wie sie von Heraeus, Siemens & Halske und mehreren anderen Firmen geliefert werden. Einer der wesentlichsten Vorteile des Thermoelements besteht darin, daß man dank ihm die Temperaturverhältnisse auch in ganz unzugänglichen Teilen des Ofens verfolgen kann. Die Ablesungen können in beliebiger Entfernung vom Ofenraum vorgenommen werden; auch kann der Apparat zum Selbstregistrieren eingerichtet werden, wodurch allerdings sein Preis nicht unerheblich erhöht wird. Trotz seiner außerordentlichen Feinheit läßt sich das Meßinstrument wohl dem Heizer anvertrauen, und der Verf. hat Fälle beobachtet, wo die Heizer unter Zuhilfenahme des Le Chatelierschen Thermoelements in größeren Öfen ganze Tages-schichten lang Temperaturen selbst von 1300 und 1400° mit Schwankungen von kaum 15° einzuhalten vermochten. Für Temperaturen über 1500° dürfen jedoch diese Instrumente als betriebssicher kaum gelten. Bei den hohen Temperaturen sind die Metalle der Platingruppe ziemlich empfindlich gegen reduzierende Einflüsse, und die Schutzröhren sind durchaus nicht als gasdicht zu betrachten. Nur dort, wo man nur vereinzelte Bestimmungen auszuführen hat, und wo die Apparate öfters geeicht werden können, sind diese Bedenken von geringem Belang.

Als einen gewissermaßen Übergang von rein elektrothermischen zu optischen Pyrometern kann