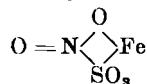


keit des Stickoxydes in Schwefelsäure ganz beträchtlich erhöhen<sup>7)</sup>.

2. Nach dem zuletzt Gesagten erklärt sich die von Raschig<sup>8)</sup> angeführte Erscheinung, „daß oft genug die Säure aus dem Gay-Lussacturm rot von Nitrosulfosäure (purple acid der Engländer) abfließt“, sehr einfach aus dem Eisengehalt dieser Säure. Diese „purple acid“ ist nichts weiter wie eine Lösung der Ferrosulfat- oder der Ferrisulfatverbindung des Stickoxydes.

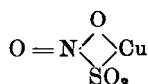
3. Die Braufärbung, welche Stickoxyd in einer wässerigen Lösung von Eisenvitriol hervorruft, soll nach Raschig auf der Bildung des nitrosulfosauren Eisenoxyduls



beruhen, welches beständiger als die freie Säure sein soll. Die Fähigkeit, solche Stickoxydverbindungen zu bilden, ist aber gar nicht auf das Sulfat des Eisenoxyduls beschränkt, sondern findet sich z. B. auch bei dem Ferrochlorid und dem Ferrohydroxyd. Diese Verbindungen der Ferrosalze mit dem Stickoxyd enthalten nach M a n c h o t und Z e c h e n t m a y e r (a. a. O.) auf ein Atom Eisen ein Molekül Stickoxyd und sind wahrscheinlich Analoga der basischen Ferrisalze:



4. Ganz analog ist es unzulässig, die Löslichkeit des Stickoxydes in kupferhaltiger Schwefelsäure mit Raschig durch die Bildung von „nitrosulfosaurem Kupfer“<sup>9)</sup>



erklären zu wollen, denn auch die Fähigkeit der Kupfersalze, Stickoxyd chemisch zu binden, ist gar nicht auf das Sulfat beschränkt; sie findet sich auch bei dem Kupferchlorid, CuCl<sub>2</sub>, in verschiedenen Lösungsmitteln. Qualitativ ist diese Eigenschaft des Chlorids bereits früher von Kohlschütter<sup>10)</sup> beobachtet worden; auch in quantitativer Hinsicht verhalten sich Sulfat und Chlorid gleich, indem, wie ich kürzlich gezeigt habe (a. a. O.), beide Kupfersalze ein Molekül Stickoxyd chemisch binden.

5. Wenn die Salze einer Nitrosulfosäure durch Zusammenbringen von Stickoxyd mit Kupfersulfat oder Eisensulfat entstünden — noch dazu in so glatter Reaktion —, so sollte die blaue Säure selbst beim Zusammenbringen von Schwefelsäure mit Stickoxyd doch wenigstens spurenweise ent-

<sup>7)</sup> Die käufliche rohe Schwefelsäure enthält bekanntlich meistens etwas Eisen. In den mir zu Händen gelangten Proben war — vielleicht zufälligerweise — stets nur Ferrisalz vorhanden.

<sup>8)</sup> Diese Z. 20, 720 (1907); 18, 1322 (1905).

<sup>9)</sup> Diese Z. 18, 1308 (1905); Berl. Berichte 40, 4583.

<sup>10)</sup> Berl. Berichte 37, 3044.

stehen. Ich konnte aber selbst bei der Temperatur der flüssigen Luft keine Blaufärbung einer Mischung von Stickoxyd und Schwefelsäure wahrnehmen (vgl. unter 1.).

Durch das Vorstehende wird meines Erachtens der Beweisführung von Raschig hinsichtlich der Nitrosulfosäure der Boden völlig entzogen. Die Existenz einer Nitrosulfosäure ist somit in keiner Weise begründet.

Mehrere dieser Einwände sind auch gegen die Theorie von S a b a t i e r<sup>11)</sup> zu erheben, nach welcher die aus Stickoxyd und Kupfer-(Eisen-)sulfat entstehenden gefärbten Lösungen ebenfalls Salze derselben blauen Säure sind, welche Raschig Nitrosulfosäure nennt<sup>12)</sup>. S a b a t i e r hatte dieser blauen Säure die Konstitution einer Nitrosodisulfosäure, ON(SO<sub>3</sub>H)<sub>2</sub>, zuerteilt, indem er sie in etwas willkürlicher Weise als die Säure betrachtete, welche dein F r e m y schen Salz zugrunde liegt, das H a n t z s c h e n S e m p l e als nitrosodisulfosaures Kalium, ON(SO<sub>3</sub>K)<sub>2</sub>, auffassen<sup>13)</sup>.

Die Verbindungen des Stickoxyds mit Kupfer- und Eisensalzen haben aber nach dem Obigen mit der blauen Säure gar nichts zu tun; sie stehen zu ihr nur in einer zufälligen Beziehung, insofern man zur Erzeugung dieser Stickoxydverbindungen statt des gasförmigen Stickoxydes auch die blaue, Stickoxyd entwickelnde Lösung als NO zuführendes Mittel benutzen kann.

Die chemische Natur dieser blauen Substanz, welche nach der Ansicht verschiedener Forscher im Bleikammerprozeß eine wichtige Rolle spielt, bleibt also nach wie vor unaufgeklärt.

Für die Klärung dieser und anderer Fragen auf dem Gebiete der Schwefelstickstoffverbindungen, auf dem ja seit F r e m y s Zeiten ein fast unentwirrbares Material von sich teilweise widersprechenden Beobachtungen, Folgerungen und Theorien zusammengetragen ist, dürfte es jedoch eine erwünschte Erleichterung bedeuten, wenn jetzt erkannt ist, daß die Verbindungen des Stickoxyds mit Kupfer- und Eisensalzen in dieses Gebiet überhaupt nicht hineingehören und daher zur Argumentation gar nicht herangezogen werden dürfen. [A. 211.]

## Die Bestimmung des Kohlenstoffs und Schwefels in den hochprozentigen Legierungen des Wolframs, Molybdäns und Vanadiums mit Eisen.

Von ERICH MÜLLER und BERNARDO DIETHELM.

(Eingeg. 10./9. 1910.)

(Literaturnachweis s. am Schluß.)

### L. Einleitung.

Die hochprozentigen Legierungen des Wolframs, Molybdäns und Vanadiums mit Eisen gewinnen eine immer größer werdende Bedeutung für

<sup>11)</sup> Compt. r. d. Acad. d. sciences 122, 1417, 1479, 1537; 123, 255.

<sup>12)</sup> Lunge nennt sie „Sulfonitronsäure“, diese Z. 20, 887 (1907).

<sup>13)</sup> Vgl. hierzu Raschig, diese Z. 18, 1304 (1905).

die Fabrikation von Spezialstählen. Für diesen Zweck erscheint es von der allergrößten Wichtigkeit, den Kohlenstoffgehalt genau zu kennen, denn nur so läßt sich der Einfluß der genannten Metalle selbst auf die Eigenschaften des Stahls mit Sicherheit ermitteln.

Wir hatten nun Gelegenheit, bei verschiedenen im Handel erhältlichen derartigen Legierungen nach der weiter unten zu beschreibenden Methode den Kohlenstoff zu bestimmen und fanden ihn regelmäßig und oft erstaunlich höher, als angegeben. Wir vermuten deshalb, daß bei Untersuchung dieser Legierungen noch hier und da die Methoden der nassen Verbrennung benutzt werden, und daß es nicht bekannt ist, daß dieselben für diesen Fall durchaus unanwendbar sind.

Aus der hierüber vorliegenden Literatur geht dies auch keineswegs zur Genüge hervor. Wohl wird von den verschiedensten Seiten die trockene Verbrennung als zuverlässig beschrieben und angewendet, wohl werden ihr besondere Vorteile nachgerühmt, nirgends aber wird gezeigt, welche großen Fehler andere Bestimmungsmethoden für solche Fälle in sich bergen\*).

Wir glauben daher, mit der folgenden Mitteilung eine Lücke auszufüllen, indem wir die Resultate vergleichender Bestimmungen des Kohlenstoffes nach den verschiedenen gangbaren Methoden in den in Rede stehenden höher prozentigen Legierungen wiedergeben und damit nachweisen, daß hier einzig und allein die trockene Verbrennung — in richtiger Weise ausgeführt — zuverlässige Werte für den Kohlenstoffgehalt gibt, und daß diese vor allen Dingen auch gestattet, gleichzeitig mit dem Kohlenstoff den Schwefelgehalt zu ermitteln.

Die Methode, den Kohlenstoff in Eisen nach Art der organischen Elementaranalyse durch trockene Verbrennung zu bestimmen, stammt wohl von R e g n a u l t<sup>1)</sup> (1839) und ist älter als alle anderen. Man verbrannte das Eisen entweder allein im Sauerstoffstrom (W ö h l e r<sup>2)</sup> oder in feinster Verteilung mit Sauerstoff abgebenden Zuschlägen gemischt, z. B. mit Kupferoxyd, Bimssteinpulver und Kupferoxyd, Bleichromat und Kaliumbichromat<sup>3)</sup> <sup>4)</sup> <sup>5)</sup> <sup>6)</sup> <sup>7)</sup> <sup>8)</sup> <sup>9)</sup>.

Über die Zuverlässigkeit der auf diese Weise erhaltenen Resultate waren die Ansichten zunächst geteilt. Während z. B. T a m m<sup>10)</sup> und B l a i r<sup>11)</sup> gute Ergebnisse damit erzielten, erhält eine ganze Reihe anderer Forscher zu niedrige Werte<sup>12)</sup> <sup>13)</sup> <sup>14)</sup> <sup>15)</sup> <sup>16)</sup> <sup>17)</sup>.

Auch in den 1893 erschienenen Preisarbeiten des Vereins zur Beförderung des Gewerbelebens<sup>18)</sup> <sup>19)</sup> <sup>20)</sup> wird übereinstimmend angegeben, daß auf diesem Wege eine vollständige Verbrennung des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffes nicht durchführbar sei, und erheblich zu niedrige Resultate erhalten würden.

\*) T r e a d w e l l gibt in seinem Lehrbuch, 4. Aufl., II, 306 zwar an, daß die Methode des Aufschließens mit Chromschwefelsäure nicht angewendet werden dürfe bei hochprozentigem Ferrosilicium, Ferrochrom und Wolframstahl, sagt aber, daß man sich zur Bestimmung des Kohlenstoffs in diesen Materialien ausschließlich des W ö h l e r-schen Chlorverfahrens bedient. Siehe hierzu unsere Resultate mit demselben, S. 2120.

Die Sachlage wurde aber eine wesentlich andere durch eine zur selben Zeit erschienene Arbeit von L o r e n z<sup>21)</sup>. Dieser stellte die Überlegung an, daß der Kohlenstoff im Eisen nur dann vollständig oxydiert werden könnte, wenn das gebildete Eisenoxyd schmilzt, und wurde dadurch dazu geführt, die Verbrennung bei höheren Temperaturen als zuvor auszuführen. Auf derselben Erkenntnis der Notwendigkeit hoher Temperaturen basieren Versuche, welche F o e r s t e r<sup>22)</sup> zwei Jahre später anstellte. Beide Forscher verwendeten verschiedene, eigens von ihnen konstruierte Apparate, in denen Temperaturen von 1500° und darüber erreicht wurden; in ihren Resultaten stimmten sie dahin überein, daß unter solchen Umständen Werte für den Kohlenstoffgehalt gefunden werden, wie sie nach keinem anderen Verfahren übertroffen werden.

L o r e n z erhielt bei seiner vergleichenden Untersuchung von Stahlproben, die weniger als 2% Kohlenstoff enthielten, bei der trockenen Verbrennung stets höhere Werte als nach den anderen Verfahren, F o e r s t e r dagegen nicht. Nur bei größerem Kohlenstoffgehalt findet letzterer zwischen den Resultaten nach dem Chromsäureverfahren und denen bei der trockenen Verbrennung in demselben Sinne wie L o r e n z Unterschiede, die aber bei feinster Zerkleinerung des zu analysierenden Materials verschwinden. Jedenfalls aber bezeichnet auch F o e r s t e r die Verbrennung bei hoher Temperatur als eine sehr genaue Methode zur Kohlenstoffbestimmung.

Seit den Untersuchungen von L o r e n z und F o e r s t e r hat sich kein ernstlicher Widerspruch mehr gegen die Anwendbarkeit der trockenen Verbrennung zur Kohlenstoffbestimmung im Eisen erhoben. Vielmehr häufen sich die Publikationen, welche dieselbe für die verschiedensten Fälle empfehlen. Aus denselben geht hervor, daß so hohe Temperaturen, wie sie von L o r e n z und F o e r s t e r angewendet wurden, nicht unbedingt nötig sind. Das lehrt auch die Überlegung, daß bei der Verbrennung des Eisens ein oxydulreiches Eisenoxyduloxyd entsteht, welches schon unterhalb 1300° schmilzt.\*)

Damit nun die zu untersuchende Eisenprobe einer solchen Temperatur ausgesetzt wird, ist es nicht nötig, daß der Apparat von außen ebenso hoch erhitzt wird. Denn die Verbrennungswärme des Eisens bringt ja an dem Ort der stattfindenden Verbrennung selbst eine beträchtliche Temperatursteigerung hervor. Man kann z. B. einen Eisenstab, den man nur auf Rotglut erhitzt, zum Schmelzen bringen, wenn man einen Strom Sauerstoffgas gegen ihn richtet. Es handelt sich vielmehr darum, daß die durch äußere Wärmezufuhr und durch die Verbrennungswärme zusammen erzeugte Temperatur den Schmelzpunkt des Eisenoxyduloxides übersteigt. Je schneller nun eine gegebene Eisenmenge verbrennt, um so größer wird die dadurch bewirkte lokale Temperatursteigerung sein, um so weniger braucht man dann von außen zu heizen. Von der Korngröße des Eisens hängt es danach wesentlich mit ab, auf welche Temperatur der Ofen geheizt werden muß, um die als nötig erkannte Mindesttemperatur zu erreichen. So konnten wir bei der

\*) Nach Untersuchungen des Herrn Dipl.-Ing. W i c h t im hiesigen Laboratorium.

Kohlenstoffbestimmung in einem 75%igem Ferrowolfram, als wir es in einem auf 800° erhitzen Ofen im Sauerstoff verbrannten, feststellen, daß es zu Oxyd zusammensinterte, wenn es fein gepulvert war und 1,42% den richtigen Kohlenstoffgehalt, aufwies, während es bei einer Korngröße von 2—3 mm noch fast vollständig unverändert metallisch war und einen Kohlenstoffgehalt von nur 0,04% zeigte.

Dieses Ergebnis steht nicht im Widerspruch mit demjenigen Föersters, welcher angibt, daß bei ganzen Stücken von Eisen die Verbrennung leichter erfolgt als bei Anwendung des Eisens in feiner Verteilung, denn bei ihm sind die einzelnen Eisenteilchen durch Bleichromat getrennt.

Natürlich spielt auch hier noch der Umstand eine Rolle, ob man es mit Eisen allein oder mit dessen Legierungen mit anderen Elementen zu tun hat, weil im letzten Falle die Verbrennungswärme eine andere ist und ferner die Möglichkeit vorliegt, daß sich die gebildeten Oxyde gegenseitig zu niedriger schmelzenden Verbindungen vereinigen. Dies würde auch der Fall sein können, wenn von vornherein verschlackende Zusätze gemacht werden. Wesentlich einer verschlackenden Wirkung, glauben wir, ist es zu verdanken, wenn die häufig dem Eisen beigemischten sauerstoffabgebenden Verbindungen die Verbrennung begünstigen. Denn ebenso wie bei nicht genügend hoher Temperatur das oberflächlich gebildete feste Eisenoxyd den gasförmigen Sauerstoff abhält, weiteres Eisen zu oxydieren, so schützt dieses Eisenoxyd auch vor dem Angriff der sauerstoffabgebenden Mittel. Eine beschleunigte Oxydation können diese, sofern im gasförmigen Sauerstoff erhitzt wird, nur dann herbeiführen, wenn sie das Eisenoxyd etwa durch Bildung niedriger schmelzender Verbindungen entfernen. Dann aber hat ihre Wirkung mit der Fähigkeit, Sauerstoff abzugeben, nichts zu tun. Oberhalb einer Temperatur, bei der das bei der Verbrennung gebildete Eisenoxydul oxyd schmilzt, sind jedenfalls beim Erhitzen im Sauerstoffstrom irgendwelche Zusätze überflüssig.

Aus diesen Erwägungen heraus lassen sich zunächst die verschiedenen Ansichten über den Wert von Zuschlägen verstehen, welche in den neueren Untersuchungen zum Ausdruck kommen. Man hat trotz der Arbeiten von Lorenz und Föerster dem Faktor der Temperatur nicht immer gleichzeitig die nötige Beachtung geschenkt.

Brearley und Leffler<sup>44)</sup>, Rozycski<sup>45)</sup>, Blount<sup>46)</sup>, Leffler<sup>47)</sup>, Jervis<sup>48)</sup>, Dufty<sup>49)</sup>, Johnson<sup>50)</sup>, de Konink u. v. Winiwarter<sup>51)</sup>, Coffin und Dhuique-Mayer<sup>52)</sup>, Brearley<sup>53)</sup>, Jaboulay<sup>54)</sup>, Neumann<sup>55)</sup>, Mars<sup>56)</sup>, Hull<sup>57)</sup> machen bei der Kohlenstoffbestimmung in Gußeisen, Stahl, Ferrochrom, Ferromangan, Chromstahl, Wolframstahl, Chrommetall, Molybdän, Wolfram, Nickel, Chromlegierungen und Ferrosilicium Zuschläge von Bleichromat, Bleiborat  $Pb_3O_4$ ,  $PbO_2$ ,  $Bi_2O_3$ ,  $Al_2O_3$ ,  $Mn_3O_4$ ,  $ZnO$ ,  $SiO_2$ ,  $SnO_2$ ,  $CaO$ ,  $MgO$ ,  $CuO$  und  $Fe_2O_3$ , während Brearley<sup>53)</sup> und Je ne<sup>58)</sup> Ferrosilicium, Brearley<sup>53)</sup>, Blount<sup>59)</sup>, Jaboulay<sup>54)</sup> Neumann<sup>55)</sup>, Johnson<sup>60)</sup>, Isham und Aumer<sup>61)</sup>, Mars<sup>56)</sup>, Hull<sup>57)</sup>, Dennstedt und Klünder<sup>62)</sup>, Blount und Levy<sup>63)</sup>, Danford<sup>64)</sup> Stahl, sowie Ferro-

legierungen von Wolfram, Vanadium, Molybdän, Titan und Nickel ohne Zuschläge verbrennen. Übereinstimmung scheint nur darin zu bestehen, daß bei Chrom und Mangan resp. deren Legierungen Zuschläge nötig sind. Obgleich wir selbst hierüber keine Erfahrungen gesammelt haben, so erscheint uns dies deshalb erklärliech, weil gelegentlich anderer Untersuchungen festgestellt werden konnte, daß die Oxyde dieser letzten Metalle an sich erst bei sehr hohen Temperaturen schmelzen.

Nur lose hiermit im Zusammenhang stehen die Arbeiten von Petterson und Smith<sup>22)</sup><sup>23)</sup> und Blair<sup>24)</sup>, welche das zu analysierende Eisen oder Ferrochrom mit Bisulfat schmelzen und die entwickelte Kohlensäure auffangen, weil hierbei nur der Kohlenstoff gefunden wird, welcher nicht als Graphit vorhanden ist.

Die oben angestellten Erwägungen lassen es auch erklärliech erscheinen, daß über die zur Verbrennung notwendigen Temperaturen die verschiedensten Ansichten geäußert werden.

Brearley<sup>55)</sup> hat richtige Resultate erhalten bei Benutzung eines gewöhnlichen Bunsensohen Verbrennungsofens. Wennschon er behauptet, damit eine höhere Temperatur erreicht zu haben, als sonst bei den Elementaranalysen, so dürfte er nach unseren Erfahrungen nicht wesentlich über 800° gekommen sein. Isham und Aumer<sup>61)</sup> verwenden 20 Min. lang die volle Hitze des Gebläsebrenners, Dennstedt und Klünder<sup>62)</sup> aber die Flammen von zwei starken Teclubrennern, welche ein geschütztes Quarzrohr umspülen. In beiden Fällen können wohl Temperaturen von 1000° erreicht worden sein. Bei Blount und Levy<sup>63)</sup>, sowie bei Danford<sup>64)</sup>, welche Stahl in elektrisch geheizten Quarzröhren verbrennen, fehlt Temperaturangabe.

Blount<sup>59)</sup> (bei Stahlspänen) und Neumann<sup>55)</sup> (bei fein zerkleinerten Stahlproben) geben übereinstimmend an, daß bei 800° zwar die Oxydation beginnt, aber bald aufhört, indem sich die einzelnen Partikelchen mit einer undurchdringlichen Oxydschicht überziehen. Wenn sie dagegen Temperaturen zwischen 1000 und 1200° anwenden, so ist die Verbrennung des Kohlenstoffes eine vollständige.

Sonderbarerweise gibt Blount<sup>59)</sup> an, daß ein metallischer Kern bleibt, der frei von Kohlenstoff ist.

Jaboulay<sup>54)</sup>, Johnson<sup>60)</sup> und Hull<sup>57)</sup> verbrennen zwischen 900° und 1000°, während Mars<sup>56)</sup>, gestützt auf Neumanns Untersuchungen, bis 1150 und 1200° geht.

Wenn unsere eigenen Untersuchungen ergaben, daß in einem 75%igen Ferrowolfram der Kohlenstoff — bei feinster Zerkleinerung der Probe — schon bei 800° vollständig verbrannte, so braucht das nicht im Widerspruch mit dem Befund von Blount und Neumann zu stehen. Denn einmal ist eine Zerkleinerung von Ferrowolfram viel weitergehend zu bewerkstelligen als eine von Stahl, und ferner kann das Eisenoxyd mit Wolframsäure leichter schmelzen als allein.

Ob bei Verwendung von oxydischen Zuschlägen zur Erreichung richtiger Resultate mit der Temperatur wesentlich heruntergegangen werden kann, geht aus den in der Literatur beschriebenen

Untersuchungen nicht mit Sicherheit hervor, da vergleichende Verbrennungen mit und ohne Zuschläge unter Konstanthaltung der Temperatur nicht angestellt, ja die Temperaturen nicht einmal immer gemessen wurden.

Brearley und Leffler<sup>44)</sup> geben zwar an, daß beim Verbrennen von Ferrochrom mit Bleichromat die Rohrstelle, an der sich das Schiffchen befindet, mit dem Gebläse erhitzt werden müsse, da sie, mit gewöhnlicher Flamme erhitzt, zu niedrige Resultate erhalten, aber es ist nicht versucht worden, ob nicht auch bei Abwesenheit von Bleichromat beim Erhitzen mit dem Gebläse die gleichen Kohlenstoffwerte erhalten worden wären. Ebensowenig kann man hierüber Aufschluß erhalten aus den Arbeiten von Blount<sup>45)</sup>, der mit Hilfe einer Benzolgebläselampe Stahl mit Bleichromat verbrennt, und aus denen von Rozycski<sup>46)</sup>, Leffler<sup>47)</sup>, Jervis<sup>48)</sup>, Duffty<sup>49)</sup> und Johnson<sup>50)</sup>.

Wir selbst haben Ferrovaniadium und Ferrowolfram mit und ohne PbO<sub>2</sub> bei der gleichen Temperatur von 1100° in Sauerstoff verbrannt, ohne daß die Resultate über den Kohlenstoffgehalt verschieden befunden wurden. Dadurch wird wenigstens unsere obige Behauptung gestützt, daß ein oxydischer Zusatz keinen Zweck hat, wenn die Temperatur genügend hoch ist.

Nachdem durch die Arbeiten von Lorenz und Foerster als Bedingung für eine exakte C-Bestimmung eine hohe Verbrennungstemperatur erkannt war, beschäftigt die meisten Forscher die Frage, wie dieselbe am einfachsten zu erreichen, und in welchen Apparaten die Verbrennung am zweckmäßigsten auszuführen sei.

Die nötige Temperatur hat man durch Steigerung der Verbrennungswärme und durch Verstärkung der äußeren Wärmezufuhr herzustellen versucht.

So mischt Schneider<sup>28)</sup> die zu verbrennende Probe mit einem Gemenge von 3 T. Blei und 1 T. Kupferpulver, welch letzteres er später<sup>27)</sup> durch gereinigtes Phosphorkupfer ersetzt; so setzt Blair<sup>49)</sup> der zu analysierenden Roheisenprobe das gleiche Gewicht kohlenstoffarmen Stahls oder Elektrolyteisens zu. Wüst<sup>77)</sup> schmilzt die zu untersuchenden Legierungen vor der Verbrennung mit der fünffachen Menge eines Gemisches aus 3 T. Sb und 1 T. Sn zusammen. Natürlich können in allen diesen Fällen die zugesetzten Metalle außer durch Steigerung der Verbrennungswärme noch durch die entstehenden Oxyde verschlackend wirken.

Die Erwärmung von außen ist auf verschiedenem Wege versucht worden, wie schon mehrfach erwähnt; am einfachsten ist wohl heute die Benutzung der elektrischen Widerstandsofen insonderheit auch deshalb, weil hierbei die zu erhitzenden Apparate nicht in dem Maße wie durch Einwirkung von Flammengasen angegriffen werden und auch weniger leicht dem Zerspringen ausgesetzt sind. Mit elektrischer Heizung arbeiten z. B. Blount und Levy<sup>63)</sup>, Danford<sup>64)</sup>, Jabolay<sup>54)</sup>, Neumann<sup>55)</sup>, Johnson<sup>60)</sup> und Mars<sup>56)</sup>.

Was die Form der Apparate anlangt, so kann man hauptsächlich zwischen Tiegeln und Röhren unterscheiden, abgesehen von einigen besonderen Konstruktionen<sup>25)</sup>. Die ersten sind hauptsächlich in Amerika in Gebrauch und wurden ursprüng-

lich bei der Verbrennung des nach Auflösen der Eisenprobe in neutralen Kupfersalzen zurückbleibenden Kohlenstoffs verwendet, also beim Arbeiten nach den Methoden von Berzelius<sup>28)</sup>, Piesse<sup>29)</sup> und Richter<sup>30)</sup>, Pears<sup>31)</sup> und McCreath<sup>32)</sup>, Ullgreen<sup>33)</sup> und allen ihren Modifikationen; gegenwärtig dienen sie aber auch zur direkten Verbrennung von Ferrolegerungen. Sie werden meist mit der Gebläseflamme erhitzt<sup>34)</sup>. Zu nennen sind hier die Arbeiten von Shimer<sup>35)</sup>, Auchy<sup>36)</sup>, Stehmann<sup>37)</sup>, Eimer<sup>38)</sup>, Ruppel<sup>39)</sup> und Apperle<sup>40)</sup>.

Sonst wird fast allgemein in Röhren verbrannt. Bei niedrigen Temperaturen bestehen dieselben aus Glas, bei höheren aus Porzellan, Quarz oder Platin. Mit Platinrohren haben z. B. gearbeitet Summer<sup>41)</sup>, Warren J. Keele<sup>42)</sup> und Blair<sup>43)</sup>.

Sofern die Rohre in einem elektrischen Widerstandsofen erhitzt werden, sind wohl alle drei zuletzt genannten Materialien gleich gut anwendbar. Nicht ganz einwandfrei ist die Benutzung von Platin, wenn mit Flammengasen geheizt wird, weil es für letztere nicht ganz undurchlässig ist<sup>40)</sup>.

Die zu analysierende Eisenprobe kommt hierbei meist in ein Schiffchen aus Platin oder Porzellan. Damit dieselben nicht an dem Rohr anschweißen, werden nur außen glasierte Porzellansrohre und unglasierte Schiffchen verwendet, ev. wird zwischen Rohr und Schiffchen eine dünne Schicht Magnesia gebracht (Neumann<sup>55)</sup>, Mars<sup>56)</sup>).

Die bei der trockenen Verbrennung von kohlenstoffhaltigem Eisen oder Eisenlegierungen entstehenden Gase können, wie es besonders von Lorenz<sup>21)</sup> zahlenmäßig nachgewiesen wurde, neben Kohlensäure erhebliche Mengen Kohlenoxyd enthalten. Will man daher den Kohlenstoff aus der in den Absorptionsapparaten aufgenommenen Kohlensäure ermitteln, so muß das CO, bevor es in letztere kommt, zu CO<sub>2</sub> oxydiert werden. Die Mehrzahl derer, die auf diesem Gebiete gearbeitet haben, bewirken dies dadurch, daß sie die Verbrennungsgase über erhitzen Kupferoxyd leiten; Foerster benutzt an dessen Stelle Bleichromat, andere wieder die Eigenschaft des glühenden Platins, die Oxydation des CO zu CO<sub>2</sub> durch gasförmigen Sauerstoff herbeizuführen.

So wendet z. B. Neumann<sup>55)</sup> statt Kupferoxyd platinisierten Quarz oder gerolltes Platindrahtnetz an, Blount und Levy<sup>63)</sup> platinisierten Quarz, Dennstedt und Klündner<sup>62)</sup> einen 6—7 cm langen Dennstedtschen Platinstern.

Wir selbst benutzten bei unseren Analysen stets eine Schicht erhitzen Kupferoxyds, da auch wir durch besondere Versuche feststellen konnten, daß andererfalls die Kohlenstoffbestimmung beträchtlich zu niedrig ausfiel.

Es ist danach zunächst nicht recht verständlich, daß verschiedene Forscher überhaupt keine Vorrichtung treffen, um ev. gebildetes CO zu CO<sub>2</sub> zu oxydieren, und trotzdem richtige Resultate erhalten haben wollen, so z. B. Brearley<sup>53)</sup>, Hull<sup>57)</sup>, Jabolay<sup>54)</sup>, und Mars<sup>56)</sup>. Dabei arbeiten die letzten beiden im Heraeusofen bei 1000 bis 1200°. Nur bei schwefelreichen Legierungen schaltet Jabolay ein mit Chromsäure gefülltes Rohr ein.

Indessen wird von Jervis<sup>48)</sup> angegeben,

daß sich nur dann CO bildet, wenn die C-haltige Substanz bei langsam steigender Temperatur verbrannt wird. Wird dagegen das Schiffchen plötzlich in das in heller Rotglut befindliche Rohr gesteckt, so soll keine bemerkenswerte Menge CO auftreten und der durch dasselbe bedingte Fehler in der C-Bestimmung nur 0,02% betragen.

Wenn also die oben genannten Forscher in dieser Weise gearbeitet haben, so können sie trotz Fehlens des Kupferoxydes oder dgl. richtige Resultate erhalten haben. Es ist freilich darauf hinzuweisen, daß die Bedingungen, unter denen bei der trockenen Verbrennung in Sauerstoff von Atmosphärendruck CO entsteht oder nicht, doch wohl noch zu wenig feststehen, als daß nicht durch das Fehlen einer Vorrichtung zur Oxydation des CO zum mindesten eine gewisse Unsicherheit in die Resultate getragen würde; es erscheint uns daher bei dieser Sachlage nicht einwandfrei zu sein, solche wegzulassen.

Wenn die zu analysierende Eisen- oder Legierungsprobe neben Kohlenstoff auch noch Schwefel enthält, so müssen, um die Resultate der Kohlenstoffbestimmung nicht zu beeinträchtigen, weitere Vorrichtungen getroffen werden, um gebildetes  $\text{SO}_2$  oder  $\text{SO}_3$  nicht in dem Absorptionsapparat für die Kohlensäure gelangen zu lassen. Jabolay und Neumann schalten, wie schon erwähnt, zu dem Ende zwischen Verbrennungsrohr und Kalíapparat ein mit Chromsäure gefülltes Rohr ein. Man kann aber dasselbe erreichen, wenn man zum Zwecke der Oxydation des CO statt Kupferoxyd Bleichromat verwendet, wie es Foerster tat.

Von den meisten Forschern wird bei der Kohlenstoffbestimmung auf einen ev. Schwefelgehalt der zu analysierenden Probe überhaupt keine Rücksicht genommen. Ob bei der von uns ausgeübten Methode, wo zwecks gleichzeitiger Bestimmung des Schwefels Bleisuperoxyd verwendet wird, das  $\text{CuO}$  fortgelassen werden kann, indem schon  $\text{PbO}_2$  genügt, um CO zu  $\text{CO}_2$  zu oxydieren, haben wir nicht untersucht.

Die Methode der trockenen Verbrennung des Eisens und seiner Legierungen zwecks quantitativer Bestimmung des in ihnen enthaltenen Schwefels ist von verschiedenen Forschern angewendet worden; die Angaben über ihre Zuverlässigkeit sind aber sehr auseinandergehend. Ungünstige Resultate erhielten Blount<sup>60</sup>), welcher Bohrspäne von Stahl verbrennt und angibt, daß 20% des Schwefels im Schiffchen in einem metallischen Kern zurückgehalten werden, trotzdem er eine Temperatur von 1100—1200° anwendet, ferner Isham und Aumer<sup>61</sup>), welche Stahl 20 Min. bei voller Hitze eines Gebläsebrenners verbrennen.

Günstige Resultate erzielte dagegen Trautmann<sup>65</sup>) nach einer von Saauer<sup>66</sup>) und Mixter<sup>67</sup>) für andere schwefelhaltige Stoffe benutzten Methode bei Bestimmung von Schwefel im Molybdän- und Wolframmetall und deren Eisenlegierungen. Trautmann fängt die gebildete  $\text{SO}_2$  resp.  $\text{SO}_3$  in einem mit Kalilauge gefüllten Apparat auf, oxydiert Sulfit durch Brom zu Sulfat und fällt in schwach angesäuerte Lösung mit Chlorbarium.

Wir selbst erzielten bei der trockenen Verbrennung unserer Legierungen ebenfalls eine vollständige Verbrennung des Schwefels, denn der dabei

gefundene Schwefelgehalt stimmt mit dem nach anderer Methode resultierenden überein. Wir absorbieren  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  mit festem Bleisuperoxyd nach Dennstedt, was den Vorteil mit sich bringt, gleichzeitig den Kohlenstoff mitbestimmen zu können.

Die gegen die Verwendung von Bleisuperoxyd von Weil<sup>68</sup>) gemachten Einwürfe sind nach Dennstedt und Haßler<sup>69</sup>) nicht stichhaltig bei Beachtung der Vorsichtsmaßregel, das  $\text{PbO}_2$  vor der Analyse ca. eine halbe Stunde auf 250—300° zu erhitzen.

Durch unseren Befund sind natürlich zunächst nicht ohne weiteres die Angaben von Blount resp. Isham und Aumer widerlegt, da diese andere Legierungen untersuchten. Aber es scheint auch das Geheimnis der richtigen Schwefelbestimmung in der Anwendung einer genügend hohen Temperatur zu liegen. Denn die Angabe von Blount, daß er bei 1100—1200° gearbeitet habe, stimmt nach unseren Erfahrungen nicht mit seiner weiteren Angabe überein, daß ein metallischer Kern nach der Verbrennung vorhanden gewesen sein soll.

## II. Experimentelles.

### A. Methode.

Wir wollen zunächst die von uns benutzte Methode in ihrer richtigen Ausführungsform etwas eingehender beschreiben, um daran anschließend zu zeigen, welche Fehler bei Nichtanwendung der hier gegebenen Vorschriften und bei Anwendung anderer Verfahren entstehen. Das Prinzip ist das, daß die Legierung im Sauerstoffstrom bei sehr hoher Temperatur verbrannt und die entstehende  $\text{SO}_2$  oder  $\text{SO}_3$  durch Bleisuperoxyd, die  $\text{CO}_2$  in Natronkalkröhren aufgefangen wird. Es handelt sich also speziell bei der Schwefelbestimmung lediglich um eine Übertragung der Dennstedtschen Methode<sup>70</sup>) auf unsere Legierungen.

1. Apparatur. Der Sauerstoff, den man direkt aus einer mit Reduzierventil versehenen Bombe entnimmt, wird durch eine mit konz. Schwefelsäure gefüllte Waschflasche, ein mit Chromsäure beschicktes U-Rohr, einen unten mit Natronkalk, oben mit Chlorcalcium gefüllten Turm und ein Chlorcalciumrohr geleitet und tritt von hier in das eigentliche Verbrennungsrohr. Dieses besteht aus außen glasiertem Porzellan und besitzt eine Länge von 800 mm, einen inneren Durchmesser von 20 mm. Zu einem Teil liegt es in einem elektrischen Widerstandsofen von Heraeus von 420 mm Länge, zum anderen Teil in einem kleinen, mit Asbestpappe überzogenen Trockenschrank von 189 mm Länge. Der im Heraeusofen befindliche Teil des Rohrs dient zur Aufnahme der Legierung, der im Trockenschrank befindliche zur Aufnahme des Bleisuperoxydes\*).

\*). Es ist vielleicht zweckmäßiger, besonders wo fortlaufend solehe Untersuchungen ausgeführt werden, einen aus zwei Teilen bestehenden Heraeuschen Röhrenofen zu verwenden, bei dem der Verbrennungsraum 200, der andere zur Aufnahme des  $\text{PbO}_2$  bestimmte 300 mm lang ist. Man kann dann mit einem Porzellanrohr von 700 mm auskommen. Oder man arbeitet ganz nach Dennstedt mit Platinstern, nur daß man die

An dieses Rohr schließt sich ein zweites aus schwer schmelzbarem Glas an, welches zur einen Hälfte mit gekörntem Bleichromat zur anderen mit Kupferoxyd gefüllt ist. Es liegt in einem kleinen Verbrennungsöfen von 300 mm Länge, welcher durch Gas geheizt wird, ebenso wie der Trockenschrank. Aus diesem Rohr treten die Gase in ein System von 3 Trockenröhren; die erste enthält Glasperlen und konz. Schwefelsäure, die beiden folgenden Chlorcalcium. An diese schließen sich zwei zur Absorption der Kohlensäure dienende Natronkalkröhren an\*); der rechte Schenkel der zweiten ist mit Chlorcalcium beschickt. Den Schluß bildet ein Schutz-U-Rohr, bei dem der linke Schenkel mit Chlorcalcium, der rechte mit Natronkalk gefüllt ist. Man kann dann noch eine mit Palladiumchlorür beschickte Waschflasche anschließen, um ev. gebildetes Kohlenoxyd zu erkennen. Indessen haben wir bei Anwendung von Kupferoxyd nie das Auftreten dieses Gases beobachten können.

Die Temperatur im Herausofen wird mittels eines Thermoelementes gemessen, welches zwischen Porzellan- und Ofenrohr eingeschoben ist, und dessen Lötstelle sich an der Stelle befinden soll, an welcher die Legierung zu liegen kommt. Die Temperatur im  $PbO_2$ -Ofen kann zweckmäßig durch ein Stickstoffthermometer gemessen werden, dessen Quecksilberkugel auf das Porzellanrohr aufstößt.

2. Ausführung der Bestimmung. Die Legierung wird zunächst zerkleinert. Nach unseren Untersuchungen genügt es, wenn die Stückchen bei der von uns verwendeten Temperatur von  $1100^\circ$  einen Durchmesser von 2–3 mm besitzen. Nachdem der Apparat auf Dichtigkeit geprüft ist, wird durch denselben 20 Min. lang ein Strom von Sauerstoff geleitet und während dieser Zeit ca. 2,5 g der Legierung in einem unglasierten Porzellanschiffchen (Länge 70, Breite 12 mm) abgewogen. Auf zwei weitere gleiche Schiffchen werden ca. 8,5 g Bleisuperoxyd (auf Reinheit nach Denstedt untersucht, von Merck zu beziehen) flach verteilt. Nun wird das Verbrennungsrohr geöffnet, das Schiffchen mit der Legierung links so weit eingeschoben, daß es in die Mitte des Herausofens zu liegen kommt, und danach die Superoxydschiffchen von rechts in die im Trockenschrank befindliche Rohrpartie eingeführt.

Nach Zusammensetzen des Apparates werden zunächst unter beständigem Durchleiten von Sauerstoff die Flammen im  $PbO_2$ -Ofen entzündet, und die Temperatur auf  $350^\circ$  einreguliert, wobei darauf

Einrichtung so trifft, daß die zu verbrennende Substanz auf  $1100^\circ$  erhitzt werden kann. Bei unserer Anordnung ist jedenfalls der Teil des Rohres, der mit  $PbO_2$  beschickt ist, zu kurz, er sollte drei Schiffchen aufzunehmen gestatten. Indessen waren wir wegen des vorhandenen langen Herausofens an die Verwendung von nur zwei Schiffchen gebunden. Über die dadurch bedingten Fehler siehe S. 2122.

\*) Natronkalkröhren bevorzugen wir vor Kalíapparaten auf Grund der Arbeiten von Le debur<sup>18</sup>) Auch y<sup>70</sup>) und M a b e r y<sup>71</sup>), siehe zu dieser Frage auch Denstedt und Klündner<sup>62</sup>). Über andere Möglichkeiten, die Kohlensäure aufzufangen, siehe Coffin und Dhuique<sup>52</sup>), Farlane und Gregory<sup>73</sup>), Upperle<sup>74</sup>) und Pouget und Chouchak<sup>75</sup>).

zu achten ist, daß das  $PbO_2$  ca. eine halbe Stunde über  $250^\circ$  erwärmt war (s. S. 12), und weiter das Kupferoxyd mit vollen, das Bleichromat mit klein gestellten Flammen erhitzt.

Die in der Zwischenzeit gewogenen Natronkalkröhren werden nun eingeschaltet, und der Heraeusofen angeheizt, derart, daß er in 45 Min. auf  $1100^\circ$  gekommen ist. Bei etwa  $400$ – $500^\circ$  beginnt die Oxydation, wenn das Material aufs feinste gepulvert ist; bei einer Korngröße von 2–3 mm erst bei ca.  $1000^\circ$  merklich. Beim Verbrennen von größeren Stücken kann man infolgedessen die Temperatur schneller steigern. Wenn die Verbrennung einsetzt, was man leicht an dem plötzlich verlangsamten Gang der Gasblasen durch das mit Schwefelsäure gefüllte U-Rohr erkennt, ist es nötig, die Zufuhr des Sauerstoffes zu vermindern.

Nachdem man den Ofen 15 Min. auf  $1100^\circ$  belassen hat, werden sämtliche Heizungen abgestellt, die Natronkalkröhren zur Wägung entfernt, und die Rohre unter beständigem Durchleiten von Sauerstoff erkalten gelassen. Danach werden die Superoxydschiffchen vorsichtig mit einem Haken herausgezogen und die ev. vorhandene Schwefelsäure bestimmt.

3. Das Wägen der Natronkalkröhren erfolgt nach den in T r e a d w e l l s Lehrbuch gegebenen, bereits früher von R e i s<sup>76</sup>) empfohlenen Vorschriften. Wir geben diese hier etwas ausführlich wieder, damit man direkt danach arbeiten kann.

Die Natronkalkröhren werden, nachdem sie eine Stunde im Wägezimmer gestanden haben, mit einem Hirschleder abgerieben und 20 Min. in die Wage gestellt. Nun öffnet man rasch die Hähne (indem man das Rohr mit dem Leder anfaßt), schließt wieder und wähgt. Die Gewichtszunahme gibt direkt die Kohlensäure, da bei der beschriebenen Methode eine Absorption von Schwefelsäurerestverbindungen ausgeschlossen ist.

4. Die Bestimmung der vom Bleisuperoxyd gebundenen Schwefelsäure erfolgt nach den Vorschriften von Denstedt<sup>78</sup>), die wir ebenfalls hier wiedergeben.

Der Inhalt der Bleisuperoxydschiffchen wird in ein 150 ccm haltendes Becherglas aus Jenenser Glas geschüttet. Die Schiffchen selbst bringt man je in ein Reagensglas und erhitzt sie dreimal 15 Min. mit einer frischen 5%igen Sodalösung im Wasserbade, wobei man stets den Inhalt in das Becherglas gießt. Letzteres wird nun unter häufigem Rühren und Zerdücken der Bleisuperoxydklumpchen mit einem Glasstab etwa 2 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, abkühlen gelassen und vollständig in einem auf 101 ccm geeichten Meßkolben gebracht, worauf man mit Wasser zur Marke auffüllt. Einen Kubikzentimeter nehmen etwa die 8,5 g  $PbO_2$  ein.

Durch ein trockenes Filter wird ein aliquoter Teil (gewöhnlich 50 ccm, bei sehr wenig Schwefel deren 95) filtriert und auf 300 ccm verdünnt. Nach Zugabe von 2 Tropfen Methylorange gibt man tropfenweise konz. Salzsäure bis zur Rotfärbung hinzu und dann noch einen Überschuß von 1 ccm auf 350 ccm Lösung.

Nunmehr erhitzt man zum Sieden und fällt in einem Gusse mit einer siedenden auf das Fünffache verd.  $1/1$ -n. Chlorbariumlösung. Die Menge

dieser Lösung berechnet sich nach H i n t z und W e b e r<sup>78)</sup> zu 10 ccm für jedes Gramm BaSO<sub>4</sub>, also bei 2,5 g Legierung, die zur Bestimmung benutzt werden, auf jeden Prozent Schwefel rund 1 ccm.

Man läßt den Niederschlag, der bei wenig Schwefel erst nach einer halben Stunde auftritt, absitzen, gießt die klare überstehende Flüssigkeit durch ein Filter und dekantiert mit heißem Wasser, bis das Filtrat keine saure Reaktion mehr zeigt. Nun bringt man den ganzen Niederschlag aufs Filter und wäscht heiß bis zum Verschwinden der Salzsäurereaktion. Entweder verbrennt man das Filter naß im Tiegel, oder man bringt besser nach dem Trocknen die Hauptmenge des Niederschlages in den Platintiegel, worauf man das Filter in der Platinspirale verascht. Dann glüht man nur mäßig, nicht vor dem Gebläse.

Ein wenig anders muß man den Auszug des PbO<sub>2</sub> behandeln, wenn die Legierung Molybdän enthält, weil dann bei der Verbrennung Molybdänsäure in das PbO<sub>2</sub> sublimiert. In diesem Falle setzt man nach dem Neutralisieren des Auszuges 25 ccm konz. HCl auf 350—400 ccm zu und läßt das gefällte Bariumsulfat vor dem Filtern wenigstens 15 Stunden stehen (siehe darüber Mai<sup>72)</sup>). Durch die starke Salzsäure erhöht sich zwar die Löslichkeit des Bariumsulfates, aber andererfalls ist der Niederschlag molybdähaltig.

Das verwendete PbO<sub>2</sub> ist vor dem Gebrauche auf Abwesenheit von CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und Halogen zu prüfen. Die folgenden Vorschriften stammen im Prinzip von D e n n s t e d t.

a) CO<sub>2</sub>. Einige Gramm PbO<sub>2</sub> werden mit verd. HNO<sub>3</sub> übergossen; es darf dabei keine auch nicht durch die Lupe sichtbare Gasentwicklung auftreten.

b) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Mit 8,5 g PbO<sub>2</sub> wird, wie oben beschrieben, eine Schwefelbestimmung ausgeführt, und die ev. gefundene Menge in Abzug gebracht.

c) Halogen. 25 g PbO<sub>2</sub> werden mit 50 ccm 10%iger Natronlauge 1 Stunde auf dem Wasserbade ausgezogen, verdünnt und filtriert. Das Filtrat darf, mit HNO<sub>3</sub> angesäuert und mit AgNO<sub>3</sub> versetzt, höchstens eine sehr geringe Opalescenz, nicht aber nach 24ständigem Stehen einen Niederschlag geben.

### B. Versuche.

#### a) Bestimmung des Kohlenstoffs allein.

Zur Untersuchung kamen Legierungen von Eisen mit Wolfram, Molybdän und Vanadium. Die Ferrowolframlegierungen waren sämtlich 75 bis 80%ig, die Ferromolybdänlegierungen 70%ig und schwefelfrei. Die Ferrovanadiumlegierungen waren ebenfalls schwefelfrei und enthielten: Nr. 8 35%, Nr. 9 38%, Nr. 10 44% Vd, außerdem war in ihnen bis zu 3% Silicium enthalten.

1. Beweis, daß die oben beschriebene Methode richtige Kohlenstoffwerte liefert.

Vers. 1. Schwefelfreies Ferrowolfram wurde in der beschriebenen Weise verbrannt. Die Zunahme des Gewichtes der CO<sub>2</sub>-Apparate zeigte einen Gehalt von 2,02% C an. Nach Wägung wurden die Absorptionsapparate wieder eingeschaltet, und die Verbrennung des schon verbrannten Materials wiederholt; es konnte keine weitere CO<sub>2</sub>-Bildung beobachtet werden. Darauf wurde der Inhalt des Ver-

brennungsschiffchens zerkleinert und nochmals in derselben Weise im Sauerstoff erhitzt. Wieder war keine CO<sub>2</sub>-Bildung zu konstatieren. CO konnte nicht nachgewiesen werden.

2. Vergleich der durch Verbrennung im Sauerstoffstrom nach obiger Methode erhaltenen Resultate mit den nach anderen Methoden beim gewöhnlichen Eisen.

Vers.-Nr.	Eisen-Nr.	Methode	% C gef.
2	1	Corleis	0,58
3	1	"	0,59
4	1	Verbr. i. el. Ofen bei 1100° mit CuO-Rohr	0,61
5	1	do.	0,62
6	2	Corleis	3,52
7	2	"	3,50
8	2	Verbr. i. el. Ofen bei 1100° mit CuO-Rohr	3,58
9	2	do.	3,54

Diese Zahlen bestätigen die früheren Angaben von F o e r s t e r, daß nämlich beim gewöhnlichen Eisen nasse und trockene Verbrennung annähernd gleiche Werte geben. Zwar fallen sie bei der trockenen Verbrennung etwas höher aus, aber die Unterschiede liegen innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler.

3. Vergleich der durch Verbrennung nach obiger Methode erhaltenen Resultate mit denen nach anderen Methoden bei Legierungen von Eisen mit Wolfram, Molybdän und Vanadium. Die Legierungen waren aufs feinste gepulvert und gebettelt.

Vers.-Nr.	Legierung-Nr.	Methode	% C gef.
10		Corleis mit Chromschwefelsäure a	0,53
11		do. b	0,82
12		Hempel	0,94
13	FeW Nr. 3	Wöhlers Chlorverfahren mit Chromschwefelsäure a	1,52
14		do. c	1,35
15		do. b	1,60
16		Verbrannt im Sauerstoff bei 1100° mit CuO-Rohr	2,03
17	FeVd Nr. 8	Corleis mit Chromschwefelsäure b	5,42; 6,21
18		Verbrannt im Sauerstoff bei 1100° mit CuO-Rohr	8,96
19	FeVd Nr. 9	Corleis mit Chromschwefelsäure b	5,12; 4,76
20		Verbrannt im Sauerstoff bei 1100° mit CuO-Rohr	7,63
21	FeMo	Corleis mit Chromschwefelsäure b	0,34
22		Verbrannt im Sauerstoff bei 1100° mit CuO-Rohr	1,70

Chromschwefelsäure a: 5 ccm gesättigte wässrige Chromtrioxydlösung und 60 ccm H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> spez. Gew. 1,71.

Chromschwefelsäure b: 25 ccm ges. CrO<sub>3</sub>-Lösung und 250 ccm 20%ige CuSO<sub>4</sub>-Lösung und 200 ccm konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Chromschwefelsäure c: doppelte Menge von a.

Nach den Methoden der nassen Verbrennung wird also z. B. beim 75%igen Ferrowolfram nicht die Hälfte des wirklich vorhandenen Kohlenstoffes gefunden. Selbst nach dem Wöhler'schen Chlorverfahren fällt dieselbe noch wesentlich zu niedrig aus. Etwas günstiger liegen die Verhältnisse beim Ferrovaniadium. Es ist freilich nicht unmöglich, daß sich letzteres anders verhält, wenn es siliciumfrei ist.

4. Einfluß der bei der Verbrennung herrschenden Ofentemperatur. Legierung: FeW Nr. 4 gebeutelt und im Sauerstoff erhitzt unter Dahinter-schaltung von CuO.

Vers.-Nr.	Maximaltemperatur in Graden Celsius	% C gef.
23	680	1,35
24	740	1,44
25	780	1,44; 1,45
26	800	1,46
27	1100	1,48

Bei 800° war das Pulver nur gesintert, bei 1100° geschmolzen.

5. Einfluß der Korngröße der Legierung.

Vers.-Nr.	Legierung	Korngröße	Verbrannt in Sauerstoff bei	% C gef.
28	FeW Nr. 4	gebeutelt	800°	1,43
29	do.	2—3 mm	800°	0,04
30	do.	gebeutelt	1100°	1,43
31	do.	2—3 mm	1100°	1,41
32	FeVd	gebeutelt	1100°	4,73
33	do.	3—4 mm	1100°	4,75

Die Stückchen waren bei 1100° geschmolzen, bei 800° noch metallisch und nur oberflächlich verbrannt.

Die Versuche zeigen, daß bei 800° die Verbrennung nur vollständig ist, wenn das Material aufs feinste zerkleinert ist. Um das wegen der organischen Fasern nicht ganz einwandfreie Beuteln zu umgehen, benutzen wir eine Temperatur von 1100°, bei der man ohne weiteres größere Stückchen zur Verbrennung benutzen kann.

6. Unterschied bei Verbrennung mit CO<sub>2</sub>-freier Luft und mit Sauerstoff. Legierung von FeW Nr. 3, gebeutelt, im Glasrohr und Gasofen verbrannt mit CuO-Rohr.

Vers.-Nr.	Dauer der Erhitzung	Art der Erhitzung	% C gef.	Legierung verteilt auf
34	1 Std. In Luft, volle Flammen	1,74	2 Schiffchen (8 cm)	
35	2 "	"	1,84	do.
36	2 "	"	1,91	do.
37	2 "	" schwächere "	1,62	do.
38	2 "	" volle "	1,87	do.

Bei allen Versuchen bis auf Nr. 35, wo niedere Temperatur herrschte, war das Glasrohr erweicht und entglast.

Legierung FeW Nr. 5, gebeutelt, im Gasofen bei vollen Flammen bis zum Erweichen des Glases erhitzt. Dahinter geschaltet CuO-Rohr.

Vers.-Nr.	Zeit der Erhitzung	Art der Erhitzung	% C gef.	Legierung verteilt auf
39	2 Std.	Luft	2,49	3 Schiffchen
40	1 "	Sauerstoff	2,64	3 "
41	1 "	"	2,68	3 "
42	2 "	"	2,64	3 "
43	1 "	"	2,61	2 "
44	1 "	"	2,65	1 "

Im Luftstrom fallen also die Resultate schwankend und zu niedrig aus. Wenigstens gilt dies für die Erhitzung im Gasofen, wo Temperaturen von 800° nicht überschritten werden. Ob bei 1100° Luft eine vollständige Verbrennung bewirkt, haben wir nicht untersucht.

7. Unterschied in den Resultaten bei Dahinter-schalten und nicht Dahinterschalten von CuO. Legierung gebeutelt und im Sauerstoff bei 1100° verbrannt.

Vers.-Nr.	Legierung	Mit oder ohne CuO-Rohr	% C gef.
45	FeW Nr. 6	ohne CuO-Rohr	1,60
46	do.	mit "	1,80
47	FeW Nr. 7	ohne "	2,09
48	do.	mit "	2,27
49	FeVd Nr. 8	ohne "	8,62
50	do.	mit "	8,96
51	FeVd Nr. 9	ohne "	6,82
52	do.	mit "	7,63

Das Dahinterschalten von CuO ist hiernach unbedingt nötig, wenigstens wenn nach unserer Vorschrift verbrannt wird.

8. Einfluß von der Legierung beigemengtem PbO<sub>2</sub>. Legierung gebeutelt und im Sauerstoff bei 1100° verbrannt mit dahinter geschaltetem CuO-Rohr.

Vers.-Nr.	Legierung	Mit oder ohne PbO <sub>2</sub> gemengt	% C gef.
53	FeW Nr. 6	ohne PbO <sub>2</sub>	1,80
54/55	do.	mit "	1,79; 1,80
56	FeW Nr. 7	ohne "	2,27
57	do.	mit "	2,29
58	FeVd Nr. 8	ohne "	8,96
59/60	do.	mit "	8,96; 8,95
61	FeVd Nr. 9	ohne "	7,63
62/63	do.	mit "	7,65; 7,67

Die Verbrennung bei 1100° im Sauerstoff verläuft also vollständig auch ohne einen sauerstoff-abgebenden Stoff; es ist also die Zugabe eines solchen überflüssig.

#### b) Bestimmung des Schwefels allein.

Wenn die Legierung, in welcher Kohlenstoff bestimmt werden soll, Schwefel enthält, so entsteht bei der trockenen Verbrennung SO<sub>2</sub> resp. SO<sub>3</sub>, welche ohne besondere Vorsichtsmaßregeln in die zur Wägung gelangenden U-Röhren kommen und den Kohlenstoffgehalt zu hoch erscheinen lassen. Es lag nach den Untersuchungen von Dennstedt<sup>79)</sup> nahe, durch in Porzellanschiffchen ausgebreitetes Bleisuperoxyd diese Fehlerquelle zu eliminieren und gleichzeitig den Schwefel quantitativ zu bestimmen. Um zu untersuchen, ob auf diesem Wege exakte Resultate erhalten werden könnten, benutzten wir folgende Legierungen:

- Nr. 11 FeMo mit 66% Mo  
 Nr. 12 FeMo mit 75% Mo  
 Nr. 13 FeMo mit 60% Mo  
 Nr. 14 FeMo mit 70% Mo

deren Schwefelgehalt wir zunächst auf anderem Wege ermittelten. Wir versuchten zu Beginn, nach dem Verfahren von Mai<sup>72)</sup> vorzugehen, welcher mit Bromsalzsäure aufschließt, das Brom vertreibt, die Lösung mit starker Salzsäure versetzt und mit BaCl<sub>2</sub> fällt. Die von ihm vorgeschriebene, erst nach zwei Tagen vorzunehmende Filtration und die starke Säuerung haben den Zweck, das Mitfallen von Bariummolybdat zu vermeiden. Die von Mai erhaltenen Resultate zeichnen sich nicht durch große Übereinstimmung aus. Bei zwei Proben Molybdänglanz erhielt er folgende Werte:

Nr. 1.	40,16	39,01	41,91%	S.
Nr. 2.	40,92	41,01	41,71%	S.

Da wir bei unseren Legierungen mit Bromsalzsäure keinen vollständigen Aufschluß erzielen konnten, benutzten wir statt deren Königswasser, womit uns das gelang. Im übrigen aber richteten wir uns im großen ganzen nach seinen Angaben.

Die in der Tabelle I angeführten Resultate erhielten wir auf folgendem Wege.

Tabelle I.

Vers.-Nr.	Legierung	Acidität in ccm konz. HCl			
		a) 85	b) 50	c) 25	d) 20
64	Nr. 11	14,28; 15,02	15,31	15,27 (Mo)	15,12 % S
65	" 12	1,36	—	—	1,62 "
66	" 13	22,85; 23,56	23,52	23,67 (Mo)	23,15 "
67	" 14	7,92	—	7,86 (Mo)	—

Ca. 0,5 g Legierung wurden mit einem Gemisch von 3 ccm konz. HCl und 9 ccm konz. HNO<sub>3</sub> in einem hohen Becherglas von 150 ccm Inhalt übergossen und mit einem Uhrglas bedeckt stehen gelassen, bis das Schäumen aufgehört hatte. Dann wurde auf dem Wasserbade bis zur Lösung erwärmt und zur Trockne eingedampft. Das Eindampfen wurde mit 5 ccm konz. HCl wiederholt, dann mit 1,5 ccm konz. HCl gelöst und auf 100 ccm verdünnt. Dabei scheidet sich etwas Molybdänsäure aus, welche bei den unter d angeführten Versuchen nicht, wohl aber bei den unter a, b, und c angeführten abfiltriert wurde. Die bei d klare, bei a, b und c trübe Lösung wurde auf 70° erwärmt, mit NH<sub>3</sub> eben alkalisch gemacht und danach mit 45 ccm 2-n. NH<sub>3</sub>-Lösung versetzt. Nach 15 Min. wurde vom Eisenhydroxyd abfiltriert und gewaschen.

Das etwa 300 ccm betragende Filtrat wurde mit HCl neutralisiert, mit der in der Tabelle angegebenen Anzahl Kubikzent. konz. HCl versetzt und mit BaCl<sub>2</sub> wie auf S. 2119 u. 2120 angegeben gefällt. Der Niederschlag wurde stets nach der Vorschrift von Mai 48 Stunden vor dem Filtrieren stehen gelassen und nach dem Wägen auf Molybdän untersucht.

Zu dem Ende wurde er mit etwas konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> abgeraucht. Blaufärbung zeigte Molybdän an. Trat diese Färbung nicht auf, so wurde mit wenig

Natriumkaliumcarbonat aufgeschlossen, mit Wasser aufgenommen, filtriert und mit Ferrocyanalkalium nach dem Ansäuern auf Braunfärbung geprüft. Bei allen Versuchen, bei denen Mo im Niederschlag nachgewiesen werden konnte — es war stets nur sehr wenig —, ist dies neben den Analysenresultaten mit [Mo] vermerkt.

Man erkennt, daß die Werte nicht sehr gut übereinstimmen, daß aber erst bei Verwendung sehr starker Säure größere Abweichungen auftreten. Es ist deshalb ratsam, nicht mehr als 25—50 ccm konz. HCl auf 350 ccm Lösung zu nehmen.

Die Legierungen Nr. 11 und 12 wurden dann nach der oben beschriebenen Methode durch Verbrennen im Sauerstoffstrom und Leiten der Gase über PbO<sub>2</sub> auf ihren Schwefelgehalt untersucht. Da es sich zunächst nur darum handelte, festzustellen, ob hierbei richtige Werte erhalten werden, ob, mit anderen Worten, der gesamte Schwefel durch das PbO<sub>2</sub> gebunden wird, wurden die an das Verbrennungsrohr sonst angeschlossenen Absorptionsapparate fortgelassen, dafür aber ein Peligotrohr angeschaltet, welches 40 ccm 10%ige Natronlauge enthielt, von der ca. 1,5% durch elektrolytisch entwickeltes Chlor (bei a) oder durch Brom (bei b) gebunden waren.

Durch sorgfältige Untersuchung war festgestellt, daß weder das PbO<sub>2</sub>, noch die NaOH Schwefel enthielt.

Nach vollendetem Verbrennen wurde im PbO<sub>2</sub>, in der auf S. 2119 beschriebenen Weise und weiter in der Natronlauge der Schwefel wie folgt bestimmt. Sie wurde mit Salzsäure im Überschuß versetzt und bei bedecktem Gefäß bis zum Vertreiben des Chlors oder Broms erhitzt. Nach dem Verdünnen auf 300 ccm wurde mit Ammoniak neutralisiert, 1 ccm konz. HCl zugefügt und, wie schon beschrieben, das Bariumsulfat gefällt. Das letztere war stets molybdätfrei.

Die Resultate finden sich in der folgenden Tabelle. Der gefundene Schwefel ist angegeben in Prozenten der abgewogenen Legierung.

Tabelle II.

Vers.-Nr.	Legierung	Schwefel % gefunden			
		im PbO <sub>2</sub>	im NaOH	Sa.	bei Aufschluß mit Königswasser
68	FeMo Nr. 11	15,92	0,28	16,20	15,31
69	" 12	1,58	0,12	1,70	1,62

Die bei der Verbrennung erhaltenen Resultate fallen nicht unwesentlich höher aus, als beim Lösen in Königswasser. Wahrscheinlich gehen im letzten Falle kleine Mengen durch Entwicklung von Schwefelwasserstoff verloren.

Es zeigt sich freilich andererseits, daß das Bleisuperoxyd nicht allen Schwefel zu binden vermochte. Dies wird man indessen sicherlich erreichen, wenn das PbO<sub>2</sub> nicht nur auf zwei, sondern, wie es Dennstedt angibt, auf deren drei verteilt. In dem uns zur Verfügung stehenden Ofen war dies, wie schon erwähnt, nicht möglich. Angesichts aber der nur geringfügigen Mengen von Schwefel, welche sich hierdurch bei der kombinierten Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel

der Wägung entziehen, haben wir trotzdem in dieser Weise gearbeitet. Um aber die Bestimmung des Kohlenstoffs wenigstens ganz genau zu bekommen, wurde das CuO-Rohr hälftig mit Bleichromat gefüllt.

Wichtig ist es, worauf auch Dennstedt hinweist, daß die Temperatur des  $PbO_2$   $330^{\circ}$  beträgt. Als wir die Legierung Nr. 11 verbrannten und die Temperatur des  $PbO_2$  nur auf etwas unter  $300^{\circ}$  hielten, ergab sich der Schwefel nur zu 11,8% statt 16,2%.

Es leuchtet hiernach ein, daß die Schwefelbestimmung durch trockene Verbrennung den Vorrang der Einfachheit und Genauigkeit für manche Fälle vor anderen Methoden voraus hat. Dies trifft nicht nur beim Ferromolybdän zu, sondern auch beim Ferrowolfram, bei dem anderweitige Bestimmung ziemliche Schwierigkeiten bereitet. Man kann selbstverständlich, wo es sich nur um die Ermittlung des Schwefels handelt, das Bleisuperoxyd fortlassen und die Gase nur durch ein mit Natronlauge und Brom beschicktes Absorptionsrohr senden. Der große Vorteil der trockenen Verbrennung liegt aber sicherlich eben in der Möglichkeit, bei Anwendung von  $PbO_2$  gleichzeitig den Kohlenstoff zu bestimmen, und wir können dieselbe nach reichlicher Erfahrung nur wärmstens empfehlen.

### III. Schluß.

Durch die mitgeteilten Versuchsergebnisse glauben wir, die eingangs ausgesprochene Behauptung genügend begründet zu haben, daß für die Kohlenstoffbestimmung in den hochprozentigen Legierungen des Wolframs, Molybdäns und Vanadiums einzigt und allein die trockene Verbrennung in Frage kommen kann, und es wäre zu begrüßen, wenn durch unsere Arbeit die Interessenten veranlaßt würden, diesem Punkte mehr als bisher die nötige Beachtung zu schenken.

Für die Untersuchung der gewöhnlichen Eisensorten auf ihren Kohlenstoffgehalt ist und bleibt die Methode der Aufschließung mit Chromschwefelsäure in der von H e m p e l oder C o r l e i s angegebenen Weise eine sehr exakte. Sowie aber in dem Eisen andere Bestandteile in irgend größeren Mengen auftreten, ist es immer ratsam, die trockene Verbrennung anzuwenden.

Den Herren Dipl.-Ing. K o p p e und M a t t , welche uns bei der Ausführung der Untersuchungen behilflich waren, sprechen wir unseren Dank aus.

Stuttgart, den 8. September 1910.

Institut für Elektrochemie und technische Chemie.

### Literaturnachweis.

- 1) Regnault, Liebigs Ann. **30**, 352 (1839).
- 2) Wöhler siehe Fresenius, Quant. Anal. 1901, 425.
- 3) Rose und Kudernatsch, J. prakt. Chem. **49**, 499.
- 4) Bruno K e r l, Muspratt, 3. Aufl. **2**, 878.
- 5) Gintl, Z. anal. Chem. **7**, 302.
- 6) Mulder, Chem. Zentralbl. 1861, 46; Schötk Onderz., III. Deel, 1 Stück, S. I.
- 7) Regnault und Bromeis siehe Ann. Chim. (2) **70**, 107. Ann. Chem. Pharm. **30**, 552; **43**, 245.
- 8) Bromeis, Ann. Chem. Pharm. **43**, 245.
- 9) Mayer, Ann. Chem. Pharm. **95**, 204.
- 10) Tamm, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1875, 79.
- 11) Blair, Eng. Min. Journ. **51**, 399.
- 12) Sprenger, Berg- u. Hüttenm. Ztg. 1886, 461.
- 13) Uelmann, Dingl. Journ. **220**, 534.
- 14) Justum, Chem. News **41**, 17.
- 15) Westmoreland, Chem. News **41**, 152.
- 16) Tosh, Z. anal. Chem. **7**, 498; Chem. News **16**, 67, 94 und 168.
- 17) Parry, Z. anal. Chem. **12**, 225.
- 18) Ledebur, Verh. Ver. Beförd. d. Gewerbeleißes 1893, 280.
- 19) Hempel, Verh. Ver. Beförd. d. Gewerbeleiß. 1893, 460.
- 20) Göttig, Verh. Ver. Beförd. d. Gewerbeleiß. 1893, 321.
- 21) Lorenz, Diese Z. **6**, 313, 395, 411, 635.
- 22) Pettersson und Smith, Stahl u. Eisen 1893, 337. Jernkont, Liebigs Ann. 1893, 293. Z. anorg. Chemie **4**, 305. Z. anal. Chem. **32**, 385.
- 23) Pettersson u. Smith, Diese Z. **3**, 459. Berl. Berichte 1890, 1401.
- 24) Blair, J. Am. Chem. Soc. **22**, 719; Chem. Zentralbl. 1900, II, 1291.
- 25) Förster, Z. anorg. Chem. **8**, 1895, 274. Diese Z. **8**, 270 (1895). Stahl u. Eisen 1895, 580.
- 26) Schneider, Stahl u. Eisen 1894, II, 1029. Diese Z. **7**, 650 (1894). Österr. Z. f. Berg- u. Hüttenw. 1894, 243.
- 27) Schneider, Österr. Bergh. 1896, 121. Diese Z. **9**, 241 (1896).
- 28) Berzelius, Pogg. Ann. **46**, 42. Lehrb. d. Chemie v. Berzelius, übersetzt v. Wöhler **10**, 118. Berzelius, Jahresber. 1840, 281.
- 29) Piessse, Chem. News **28**, 198. Jahresber. über Fortschr. d. Chem. 1873, 927.
- 30) Richter, bei McCreathe, Dingl. Journ. **225**, 369. Z. anal. Chem. **16**, 504. Blair, Untersuchung des Eisens, S. 120.
- 31) Pearse, Eng. Min. Journ., Neu-York, **21**, 151. Z. anal. Chem. 1877, 16, 504; Berg- u. Hüttenm. Ztg. **36**, 43.
- 32) McCreathe, Eng. Min. Journ. 1877, 23, 169. Dingl. Journ. **225**, 369. Z. anal. Chem. **16**, 504.
- 33) Ullgreen, Liebigs Ann. **124**, 59.
- 34) Siehe z. B. Neumann, Stahl u. Eisen **28**, 128. Chem. Zentralbl. 1908, I, 888.
- 35) Shimer, J. Am. Chem. Soc. **21**, 557. Chem. Zentralbl. 1899, II, 458. J. Am. Chem. Soc. **25**, 997. Chem. Zentralbl. 1903, II, 1229.
- 36) Auchy, J. Am. Chem. Soc. **24**, 1206. Chem. Zentralbl. 1903, I, 359.
- 37) Stehmann, J. Am. Chem. Soc. **25**, 237. Chem. Zentralbl. 1903, I, 944.
- 38) Eimer, Elektrochem. Ind. **4**, 59 (1906).
- 39) Ruppel, J. Ind. Eng. Chem. **1**, 184. Chem. Zentralbl. 1909, II, 1162.
- 40) Upper, Iron Age 1906, 30.
- 41) Summers, J. Am. Chem. Soc. **18**, 1087. Chem. Zentralbl. 1897, I, 304.
- 42) Warren J. Keeler, Stahl u. Eisen 1910, I, 549.
- 43) Blair, Iron and Steel Institute, Mai 1909. Stahl u. Eisen 1909, I, 800.
- 44) Brearley und Leffler, Chem. News **75**, 241. Chem. Zentralbl. 1897, II, 389.
- 45) Rozicki, Moniteur scient. **12**, II, 636. Chem. Zentralbl. 1898, II, 828.
- 46) Blount, Analyst **27**, 1. Chem. Zentralbl. 1902, I, 779.
- 47) Leffler, Chem. News **85**, 121. Chem. Zentralbl. 1902, I, 949.

- 48) Jervis, Chem. News 86, 223. Chem. Zentralbl. 1902, II, 1430.  
 49) Duffy, Chem. News 87, 289. Chem. Zentralbl. 1903, II, 313.  
 50) Johnson, J. Am. Chem. Soc. 28, 862. Diese Z. 10, 583 (1897). Chem. Zentralbl. 1906, II, 819.  
 51) de Konink und Winiwarter, Bll. Soc. Chim. Belg. 22, 104. Chem. Zentralbl. 1908, I, 1647. Stahl u. Eisen 1908, II, 1438.  
 52) Coffin und Dhuique-Mayer, Moniteur scient. [4] 22, I, 88. Chem. Zentralbl. 1908, I, 986.  
 53) Brearley, Chem. News 81, 91. Chem. Zentralbl. 1900, I, 689.  
 54) Jabolay, Rev. chim. pure et appl. 9, 178. Chem. Zentralbl. 1906, II, 164/Ugine.  
 55) Neumann, Stahl u. Eisen 1908, I, 128. Chem. Zentralbl. 1908, I, 888.  
 56) Mars, Stahl u. Eisen 1909, II, 1155. Chem. Zentralbl. 1909, II, 654.  
 57) Hull, Chem. News 101, 193. Chem. Zentralbl. 1910, I, 1941. Chem.-Ztg. 1910, 509.  
 58) Jene, Chem.-Ztg. 29, 309. Chem. Zentralbl. 1905, I, 1274.  
 59) Blount, Analyst 25, 141. Chem. Zentralbl. 1900, II, 287.  
 60) Johnson, J. Am. Chem. Soc. 30, 773. Chem. Zentralbl. 1908, II, 199.  
 61) Isham und Aumer, J. Am. Chem. Soc. 30, 1236. Chem. Zentralbl. 1908, II, 1207.  
 62) Dennstedt und Klünder, Chem.-Ztg. 1910, 485.  
 63) Blount und Levy, Analyst 34, 88. Chem. Zentralbl. 1909, I, 1349.  
 64) Danford, The Iron age 1909, 1120. Chem. Zentralbl. 1909, II, 1502.  
 65) Trautmann, Z. anal. Chem. 1910, 360.  
 66) Sauer, Z. anal. Chem. 12, 32, 178.  
 67) Mixter, Z. anal. Chem. 12, 212.  
 68) Weil, Berl. Berichte 43, 149 (1910). Chem.-Ztg. 1910, R. 145.  
 69) Dennstedt und Häbler, Berl. Berichte 43, 1197 (1910). Chem. Zentralbl. 1910, I, 2032.  
 70) Auchy, J. Am. Chem. Soc. 20, 528. Chem. Zentralbl. 1898, II, 503.  
 71) Mabery, J. Am. Chem. Soc. 20, 510. Chem. Zentralbl. 1898, II, 503.  
 72) Mai, Inaugural-Diss., München 1906.  
 73) Farlane und Gregory, Chem. Zentralbl. 1906, II, 1353.  
 74) Aupperle, J. Am. Chem. Soc. 28, 858. Chem. Zentralbl. 1906, II, 818.  
 75) Pouget und Chouchak, Bll. Soc. Chim. 3, 75. Chem. Zentralbl. 1908, I, 1088.  
 76) Reis, Stahl u. Eisen 1894, II, 591.  
 77) F. Wüst, Metallurgie 7, 321 (1910).  
 78) Hintz und Weber, siehe Treadwell Quant. Anal. (1907), 355.  
 79) Dennstedt, Anleitung zur vereinfachten Elementaranalyse.

[A. 203.]

## Tote Räume.

Von RAPHAEL ED. LIESEGANG.

Neurologisches Institut, Dr. L. Edinger, Frankfurt a. M.

(Eingeg. 26.8. 1909.)

Liebreich hatte 1889 den Begriff „toter Raum“ eingeführt für ein lokales Versagen gewisser chemischer Reaktionen. Z. B. bei der Chloro-

formbildung aus Natriumcarbonat und Chloralhydrat oder bei der Abscheidung von Jod aus Jodsäure in Gegenwart von schwefliger Säure. Er nahm an, daß in der Nähe fester Wände und freier Oberflächen die Beweglichkeit der Moleküle behindert, und daß infolgedessen die Reaktion inhibiert sei<sup>1)</sup>. Budde hielt es 1891 für unmöglich, daß eine freie Oberfläche imstande sein sollte, die Beweglichkeit der Flüssigkeitsmoleküle auf eine Entfernung von der Größenordnung eines ganzen Millimeters hin zu beschränken. Denn die Dicke der besonderen Oberflächenschicht an der Grenze einer Flüssigkeit sei doch nur von der Ordnung einer molekularen Wirkungssphäre. Er vermutete vielmehr, das Phänomen darauf zurückzuführen zu können, daß Emulsionen (bei dem Chloroformexperiment, mit welchem er sich allein beschäftigte) eine selbständige Oberflächenspannung besitzen<sup>2)</sup>. Eine Vermutung von Quincke, daß die schweren Chloroformtröpfchen beim Fall in der umgebenden Flüssigkeit Wirbelbewegungen erzeugen und sich dadurch von der Grenzfläche der Flüssigkeit entfernen<sup>3)</sup>, konnte Liebreich durch den Hinweis darauf widerlegen, daß der Chloroformnebel in horizontal liegenden Capillaren nur in der Mitte des Flüssigkeitsfadens auftritt. Wie sich dabei mikroskopisch leicht nachweisen läßt, sind es feine Punkte, nachher kleine Tröpfchen, welche ruhig an ihrem Bildungsort verharren. Die Flüssigkeitenenden bleiben frei von der Trübung. Und wenn bei der Jodsäurereaktion nur im Zentrum einer Kugel oder im Zentrum einer Röhre die blaue Farbe der indizierenden Jodstärke auftritt, während der tote Raum hinter einer ganz scharfen Grenze farblos bleibt, so ist hier auch der Vorgang der Senkung ausgeschlossen<sup>4)</sup>.

Ein Pendant zu letzterem bildet der folgende Versuch: Ein Glasrohr von wenigen Zentimetern Länge wird gefüllt mit einer (z. B. 10%igen) Gelatinelösung, welcher eine kleine Menge Chlornatrium zugesetzt worden war. Nach dem Erstarren wird sie eingelegt in eine stärkere Silbernitratlösung. Diese diffundiert von beiden Seiten unter Chlorsilberbildung ein. In der Mitte der Röhre bleibt aber eine Zone von mehreren Millimetern Breite klar. Es ist nachher wohl Silbernitrat dort zu finden, aber kein Chlorid. Die Entstehung dieses im Innern liegenden toten Raumes ist darauf zurückzuführen, daß das Chlornatrium nicht unbeweglich in der Gallerte liegen bleibt, wenn das Silbernitrat einwirkt. Es diffundiert dorthin, wo Chlor durch Fällung aus der Lösung geschafft wird.

Ist der in der Gelatinegallerte befindliche Körper darin nicht diffusibel, so entsteht kein toter Raum. Z. B. nicht in einem Rohre, welches mit Albumin und Gelatinelösung gefüllt war, und in welchem durch Metaphosphorsäure eine Trübung erzeugt wird. Der tote Raum wird so zum Kriterium der Diffusibilität in dem betreffenden Milieu.

Läßt man Silbernitratlösung in ein Rohr mit Kaliumbichromat-Gelatinegallerte eindiffundieren, so bleibt wie beim Chlorsilber in der Rohrmitte

1) Z. physikal. Chem. 5, 529 (1889).

2) Z. physikal. Chem. 7, 600 (1891).

3) Verh. naturh. med. Ver. Heidelberg 1891.

4) Z. physikal. Chem. 8, 103 (1891).