

Kulturhistoriker usw. usw. wird, kann solche Fragen entscheiden. Äußerst wertvolle Beigaben, wichtig auch und entscheidend für die Geschichtsforschung, sind die Beigaben der Pflanzen- und Drogennamen, ihre Erklärungen vom volkstümlichen, sprachwissenschaftlichen und sonst in Betracht kommenden Standpunkt. Dabei ist mir aufgefallen, daß z. B. ungarische und finnische Namen, die nach der Verbreitung der Sprache so wenig in Betracht kommen, zumeist gebracht sind, während slawische, polnische ebenso oft fehlen. So gehts der polnischen *Sliwka* (sweska?, ist wohl nur verunzierte Zwetsche) auf der sich der *Sliwowitz* (S. 57, 58) aufbaut, so der *Jagoda* usw. Von *Zibeben* findet sich S. 40 keine etymologische Erklärung. *Dambergia* spricht, jedenfalls richtig, nur von *λεῖψην* (ohne *ὁ*) *ισλαρινδός*. Auch Tschirchs Werk könnte man in dem augenblicklich wogenden Streit für oder wider Latein- oder eckige Deutschschrift als Rüstzeug für letztere heranziehen. Ich meine, der Text würde, ganz abgesehen von andern Erwägungen, wesentlich klarer werden und das zunächst in Betracht Kommende besser heraustreten, würden Stellen wie „und das gramen sowie die radix canaria der Römer“ durch die Schrift unterschieden werden. Fast beim ersten Blick findet man ein griechisches oder mit Kursivschrift gedrucktes Wort im Text. Gramen und Radix mit kleinen Anfangsbuchstaben zu schreiben, ist auch ungewöhnlich. Über *Klettenwurzel* habe ich im Jahre 1905 einen Aufsatz geschrieben, in dem ich m. E. bewiesen habe, was Tschirch (S. 207) als möglich darstellt. — Immer mehr wächst sich sein Werk zu einem Musterwerk deutscher Gründlichkeit, deutschen Gelehrtenfleißes aus. Möchte das zu erwartende Inhaltsverzeichnis, wie ich schon sagte, ihn so recht ans Tageslicht bringen.

Hermann Schelenz. [BB. 110.]

Aus anderen Vereinen und Versammlungen.

Internationale Vereinigung der LederIndustriechemiker.

Deutsche Sektion.

Frankfurt, 14./5. 1911.

(Schluß von S. 1319.)

Zum „Reisebericht der in England gewesenen Herren“ berichtetet zunächst Dr. Abraham (Laboratorium Maschke) über die analytischen Studien in England bei Herrn Prof. Procter. Die Reise hatten den Zweck, sich über den Arbeitsgang im Laboratorium von Prof. Procter zu informieren. Bei der letzten Hauptversammlung wurden seitens der Gerbstofffabrikanten englische Analysen vorgelegt, welche gegenüber den deutschen große Differenzen auswiesen, was unerklärlich war, da in allen Fällen nach der internationalen Vorschrift gearbeitet worden war. Besonders groß waren die Differenzen bei den Nichtgerbstoffen. Prof. Paebler und Dr. Abraham begaben sich daher am 26./9. nach Leeds in das Institut für Lederindustrie der Universität Leeds zu Herrn Prof. Procter.

Von einem Kastanienextrakt, der von der deutschen Versuchsanstalt für Lederindustrie in Frei-

berg zur Verfügung gestellt wurde und dort bereits analysiert war, sollten die Nichtgerbstoffe ermittelt werden, und zwar:

1. nach der offiziellen Schüttelmethode mit amerikanischem Hautpulver, unchromiert,
2. nach der offiziellen Schüttelmethode mit Freiburger weißem Hautpulver,
3. nach der offiziellen Schüttelmethode mit Freiburger leicht chromiertem Hautpulver,
4. nach der Zeuthenschen Methode mit Freiburger leicht chromiertem Hautpulver.

Nach jeder Methode wurden fünf Untersuchungen ausgeführt, und zwar:

Zwei blinde Versuche, eine Untersuchung von Herrn Prof. Paebler, eine vierte Untersuchung vom Vortr. und eine fünfte Untersuchung von Mr. James, dem Assistenten des Herrn Prof. Procter, so daß im ganzen 20 Nichtgerbstoffbestimmungen von demselben Extrakt ausgeführt wurden.

Vorher wurde die Arbeitsweise genau studiert, wobei kein Unterschied festgestellt werden konnte. Der Vortr. beschreibt nun genau den Gang der Arbeit nach der Schüttelmethode.

Die Lösung des Extraktes geschieht in der üblichen Weise, daß eine 3,5 bis 4,5 g gerbender Stoffe enthaltende Menge in kochend heißem Wasser gelöst und auf 1 l aufgefüllt wird. Nach dem Abkühlen auf 15–17° ist die Lösung analysenfertig.

Von dem weißen amerikanischen Hautpulver, dessen Wassergehalt ermittelt wurde, werden 6,5 g trockenes Hautpulver bzw. ein Vielfaches davon in einem geräumigen Glase mit der nötigen Menge Wasser und Chromlösung versetzt. Es ist zu bemerken, daß die Chromlösung in der Konzentration der Vorschrift nicht direkt auf das Hautpulver gegeben wird, sondern erst mit der zum Anfeuchten des Hautpulvers nötigen Wassermenge verdünnt wird. Entsprechend der Vorschrift wird nun das Chromieren durch einstündiges Schütteln ausgeführt. Das Auswaschen wird derartig vorgenommen, daß ein entsprechend großes Leinwandtuch über einen Glasrichter gelegt wird, man das Hautpulver mit dest. Wasser hineinspült und nun fünf- bis sechsmal auswäscht. Jedesmal aber das nasse Hautpulver mit einem Glasstab gut durchrührt und mit der Spritzflasche von den Seiten abspritzt, damit die Hautpulvermenge möglichst auf einen kleinen Raum zu liegen kommt. Die zum Auswaschen des Hautpulvers benutzte Leinwand war grob und sehr engmaschig, und der Vortr. möchte deshalb empfehlen, möglichst solche Leinwand zu benutzen, da sie für diese Zwecke anscheinend besser geeignet ist und das Hautpulver leichter nachher abnehmen läßt, als das in Deutschland gewöhnlich käufliche Linnen. Nach dem fünften oder sechsten Auswaschen wird in üblicher Weise mit Kaliumchromat und Silbernitrat geprüft und bei eintretender Reaktion nochmals ausgewaschen und in einer kleinen Fruchtsaftpresse ausgepreßt. Das trockene Hautpulver wird nun mit den Händen durcheinander gemischt, schnell gewogen, die einzelnen Portionen auf 26,5 g mit Wasser ergänzt. Jetzt werden 100 ccm Gerbstofflösung hinzugegeben und eine Viertelstunde geschüttelt. Die Entgerbung und Bestimmung des Nichtgerbstoffes erfolgt folgendermaßen:

Das Schütteln der Gerbstofflösung mit dem Hautpulver geschieht in einem rotierenden Schüt-

telapparat, der elektrisch angetrieben wird und 60 Umdrehungen in der Minute macht. Jetzt wird der Inhalt der Schüttelflasche durch grobe Leinwand in einem Becherglas, welches 1 g gewaschenes und gekühltes Kaolin enthält, koliert. Man preßt mit der Hand aus, mischt die Nichtgerbstoffe mittels eines Glasstabes mit dem Kaolin und filtriert durch ein Faltenfilter bis zur Klarheit. Diese Methode, die Nichtgerbstoffe auf Kaolin zu kolieren und dann durch ein Faltenfilter zu filtrieren, erscheint praktischer, als das Kaolin in die Schüttelflasche hineinzugeben. Von der klaren farblosen Lösung der Nichtgerbstoffe werden 60 ccm eingedampft und für 50 ccm gerechnet. Das Eindampfen geschieht in Porzellanschalen, das Trocknen eine Stunde im Vakuum. Die Schalen werden jetzt herausgenommen, nach halbstündigem Abkühlen im Exsiccator gewogen, nochmals eine Stunde getrocknet und wieder gewogen. Die Ergebnisse der Untersuchungen waren eine fast völlige Übereinstimmung der Resultate, und Dr. Abraham ist daher überzeugt, daß sich auch weiterhin die gleiche Übereinstimmung wird erzielen lassen. Zu einem ganz gleichen Schluß kommt der schriftliche Bericht Dr. Jablonskys, der im Laboratorium von Dr. Gordon I. Parker gearbeitet hatte.

Dr. Feith: „*Bemerkungen über die Zuckerbestimmung.*“ Vortr. verweist auf Fälle, wo in Quebracho, wo tatsächlich kein Zucker vorhanden war, Zucker gefunden wurde, und wiederum auf solche Fälle, wo nach Melassezusatz kein Zucker ermittelt wurde. Diese Differenzen seien für die Extraktfabrikanten sehr unerquicklich, und so stellte er den Antrag, eine Kommission zu beauftragen, eine zuverlässige Methode zu bestimmen. Dieser Ansicht schloß sich auch Herr Müller seinerseits an, er gab an, er habe einem Extrakt 4,5% Zucker zugesetzt, gefunden wurden 2,8%. Es möge daher, so wie bei der Gerbstoffanalyse, auch für Zucker eine Zwangsmethode festgesetzt werden. Prof. Philip wies auf die Methode von v. Schroeter hin. Bei dieser würde die Fehlingsche Lösung längere Zeit einwirken gelassen, und zwar etwa eine halbe Stunde, während man gewöhnlich nur 2 Minuten dazu verwende. Bei Melasse muß natürlich invertiert werden, da sonst nur die Dextrose, nicht aber der Rohrzucker bestimmt würde. Im Wiener Laboratorium wurde nur Traubenzucker ermittelt, nach den in deutschen Laboratorien üblichen Methoden auch Rohrzucker. Er beantragte daher, die v. Schroetersche Methode für deutsche Laboratorien festzusetzen, da die in Wien übliche Methode von Cohnstein abweichende Resultate gäbe. Nur das Invertieren möge man mit weniger konz. Säuren, als dies in Freiberg geschieht, vornehmen. Dort werden 10% Salz- oder Schwefelsäure verwendet. Es würde die Konzentration genügen, die für die Inversion des Zuckers im Wein üblich sei.

Dr. Abraham bemerkt, er habe einen Mimosenextrakt nach der v. Schroeterschen Methode untersucht und 6,2% Zucker gefunden, Cohnstein nach seiner Methode 4,6%; ebenso bei einem Eichenrindenextrakt 6,9% gegen 4,7%. Eine Nachprüfung habe seine Zahlen bestätigt.

Es wird beschlossen, die Analysenkommission mit der Festsetzung einer Methode zu beauftragen,

und gleichzeitig wird die Kommission ermächtigt, geeignete Herren zu kooptieren.

Eberle: „*Vorkommen von Trypsin im Hundekot.*“ Die Verwendung des Hundekots in der Gerberei ist bekannt. Der Vortr. beschreibt zunächst die Methoden, die zum Nachweise des Trypsins resp. Pankreatins geeignet sind, ebenso die Herstellung eines antiseptischen Serums. Es gelang dem Vortr., sowohl in frischem wie in altem, sog. gegosse- nem Hundekots die Anwesenheit von Trypsin resp. Pankreatin nachzuweisen. Ob diesen Fermenten allein die Wirkung zuzuschreiben sei, oder ob hierbei auch die vorhandenen Seifen und Gallen eine Rolle spielen, muß vorläufig dahingestellt bleiben.

Prof. Dr. Becker, Frankfurt: „*Zur Desinfektion der Häute.*“ Simon Jones hat unlängst eine Schrift veröffentlicht, welche sich mit der Behandlung gesalzener nasser und trockener Häute beschäftigt, das gleiche tut ein Artikel im *Leather von Yoccoum*, beide haben hauptsächlich die Beseitigung von Milzbrandsporen zum Ziele. Neuerdings sind dem Vortr. zwei Fälle von Milzbrand vorgekommen, die für die betroffenen Fabriken höchst unangenehm waren. In einem Falle verbot die Behörde das Hinausschaffen der Abfälle aus der Fabrik, in dem zweiten Falle wurde ein Mensch infiziert.

In dem schon erwähnten Artikel im *Leather* ist eine Zusammenstellung der Verfahren angegeben, die in Amerika vorgeschrieben sind, um eine Einschleppung von Milzbrandsporen durch Häute zu verhindern. Entweder müssen die Häute mit einer Sublimatlösung von 1:1000 oder mit einer 5%igen Carbonsäurelösung behandelt werden, oder sie müssen durch sechs Stunden Dämpfen der schwefligen Säure ausgesetzt werden. Nun weist Yoccoum mit Recht darauf hin, daß eine Sublimatlösung 1:1000 durch die Überfülle des vorhandenen Eiweißes gehindert würde, wirksam zu desinfizieren. Eine 5%ige Carbonsäurelösung tötet wohl die Milzbrandsporen, schädigt aber gleichzeitig auch die Häute, das Gleiche tun die Dämpfe der schwefligen Säure. Jones und Yoccoum schlagen daher die Anwendung von Kochsalz und Sublimat vor. Jones will Kochsalz und Sublimat nacheinander anwenden, Yoccoum gleichzeitig. Jones schlägt ferner vor, die Häute im Ursprungslande bereits mit Ameisensäure zu behandeln, was dem Vortr. sehr zweckmäßig erscheint, doch will er nicht dann die getrennte Behandlung mit Sublimat und Kochsalz, sondern wünscht die gleichzeitige Anwendung der letzteren beiden Substanzen. Am hygienischen Institut in Frankfurt hat Prof. Neiber Versuche zur Desinfektion von Häuten mit Hilfe von Formaldehyd mit Erfolg angestellt, doch ist die Durchführung der Desinfektion etwas umständlich; Eitner in Wien meint, daß Formaldehyd zwar ein gutes Desinfektionsmittel sei, betont aber auch die gerbende Wirkung des Formaldehyds. Prof. Becker hat Desinfektionsversuche an infizierten Hautstücken mit Kalklösungen, mit Kalklösungen, die gleichzeitig Arsenik, und mit Kalklösungen, die Schwefelnatrium enthielten, angestellt. Aus der Kalklösung und aus der Kalklösung mit Arsenik wurden die eingelegten Proben nach 8, 11 und 14 Tagen entnommen; es zeigten sich stets noch Milzbrandsporen. Allein sie hatten ihre Virulenz ein-

gebüßt. Aus der dritten Lösung wurden die Proben nach 3, 4 und 6 Tagen untersucht, das Resultat war das gleiche. Nunmehr stellte der Vortr. verschiedenprozentige Schwefelnatriumlösungen her und zwar

$$\begin{array}{l} 5\% = 3 \text{ Bé.} \quad 8\frac{1}{2}\% = 5 \text{ Bé.} \\ 30\% = 15 \text{ Bé.} \quad 50\% = 20 \text{ Bé.} \end{array}$$

Aus den ersten beiden Lösungen wurden die Proben nach 3—5 Tagen entnommen, aus den letzten nach 6 resp. 12 Stunden. Es zeigte sich, daß wohl Bakterien vorhanden waren, aber keine Milzbrandsporen mehr, was das Wesentlichste ist.

Vor 5—6 Jahren war in einer Fabrik die Brühe durch Infektion schlecht geworden. Damals wandte der Vortr. Senfmehl mit Erfolg an. In der Erinnerung an dies stellte er nun Versuche mit Senföl an. Eine 0,05%ige Senflösung tötete in einer Stunde die Sporen absolut, doch sind schon geringere Konzentrationen wirksam. Auch mit Dibrom- β -Naphthol hat der Vortr. Versuche angestellt. Es eignet sich nur zur Desinfektion von Abfällen, da die Häute selbst dadurch rötliche Flecken bekommen.

[K. 513.]

Iron and Steel Institute.

Jahresversammlung in London am 11. u. 12./5. 1911.

Nach einer Begrüßung durch den Vorsitzenden, den Herzog von Devonshire, folgte der Jahresbericht und Rechenschaftsbericht. Die vorgenommenen Neuwahlen ergaben die Wahl der Herren William Evans und J. E. Stead als Vizepräsidenten und Eduard Steer, Francis Samuelson und Friedrich Springorum als Vorstandsmitglieder. Die goldene Bessemermedaille wurde hierauf Herrn Prof. Le Chatelier erteilt. Die goldene Carnegiemedaille war Herrn Felix Robert bestimmt, da dieser jedoch verhindert war, an der Versammlung teilzunehmen, so wurde die Überreichung für die Herbstversammlung verschoben. Die Herbstversammlung des Iron and Steel Institute findet diesmal in Turin statt, und im Anschluß an dieselbe ist eine mehrtägige Studienreise durch Italien zur Besichtigung der dortigen Eisenwerke geplant.

J. O. Arnold und A. A. Reed: „Über die chemischen und mechanischen Beziehungen zwischen Eisen, Chrom und Mangan.“ Es wurde zunächst ein Überblick über den jetzigen Stand unserer Kenntnisse über Chromeisenlegierungen gegeben, und hierbei die Arbeiten von Moissan, Hadfield, Osmond, Behrens und Van Linge, Carnot und Goutal, Williams, Guillet, Giesen und Portevin erörtert. Arnold verwendete für seine Untersuchungen Stahlsorten, welche einen Kohlenstoffgehalt von 0,64—0,88%, Chrom 0,65—23,7% und Silicium 0,04—0,20% aufwiesen. Der Phosphorgehalt war höchstens 0,02%, Schwefel ebenfalls höchstens 0,02%, Mangan stets unter 0,1 und Aluminium unter 0,01. Für die Analyse des Stahls wurde dieses in feinverteiltem Zustand mit Wismuttrioxyd vermengt, da dieses sich als das geeignetste Oxydationsmittel erwies. Die Legierungen wurden hergestellt durch Zusammenschmelzen von reinem schwedischen Stangeneisen mit metallischem Chrom

oder Ferrochrom. Die Legierung wurde dann in Barren gegossen, gehämmert und gewalzt, und zwar zu runden Stangen von 1 Zoll Querschnitt. Diese Stangen wurden anderthalb Tage lang auf helle Rotglut erhitzt und dann 3 Tage lang abgekühlt. Die Legierungen wurden dann mechanisch untersucht, und zwar Zug- und Druckfestigkeit geprüft. Dann wurden Carbide aus dem Eisen herausgelöst, und zwar mit Salzsäure vom spezifischen Gewicht 1,02. Die Carbide wurden nun in folgender Weise analysiert. Ein Porzellanschiffchen mit dem getrockneten Carbid wurde gewogen. Etwa die Hälfte des Carbids wurde dann für die Bestimmung von Eisen und Chrom genommen. Das Schiffchen wurde wieder gewogen, das Carbid gut mit Wismuttrioxyd durchmischt und der Kohlenstoff durch direkte Verbrennung bestimmt. Die verbleibende Menge der Carbide wurde in einer Platinschale mit dreibasischer Schmelzmischung vermengt und in einem Muffelofen längere Zeit erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Masse mit verd. Schwefelsäure digeriert, bis das ganze Eisen vollständig gelöst war. Die Lösung wurde dann in eine Meßflasche gebracht, auf ein bekanntes Volumen aufgefüllt, worauf Chrom und Eisen nach den üblichen volumetrischen Verfahren getrennt bestimmt wurden. In zahlreichen Fällen erhält man fast die gesamte Kohlenstoffmenge des Stahls als Carbid. Es zeigte sich, daß das Chrom in den Carbiden das Eisen ersetzt, und zwar selbst dann, wenn der Stahl nur 0,65% Chrom enthält. Mit steigendem Chromgehalt wächst die Menge des Chromcarbids. Stähle mit 0,65 und 0,99% Chrom zeigten eine geringe Menge des Carbids Cr_3C_2 , Stahl mit 4,97% Chrom enthielt schon mehr dieses Carbids, daneben auch das Carbid Cr_4C . Bei 10,15% Chrom im Stahl erreicht die das Eisencarbid ersetzende Menge Chromcarbid das Maximum, die Menge von Cr_4C hat stark zugenommen. Stähle mit 15,02, 19,46 und 23,7% Chrom zeigten nicht mehr das harte Cr_3C_2 , das gesamte Chromcarbid fand sich in der Form des weniger harten Cr_4C . Die erhaltenen Doppel- und Trippelcarbide näherten sich sehr folgenden Formeln: $2\text{Fe}_3\text{C} \cdot \text{Cr}_3\text{C}_2$, $12\text{Fe}_3\text{C} \cdot \text{Cr}_3\text{C}_2$, $4\text{Fe}_3\text{C} \cdot 3\text{Cr}_3\text{C}_2$, Cr_4C , $\text{Fe}_3\text{C} \cdot \text{Cr}_3\text{C}_2$, Cr_4C und $2\text{Fe}_3\text{C} \cdot 3\text{Cr}_4\text{C}$, doch konnte noch nicht entschieden werden, ob diese Carbide definierte chemische Verbindungen oder nur Gemenge von Eisen- und Chromcarbiden sind. Wahrscheinlich ist das Carbid $2\text{Fe}_3\text{C} \cdot 3\text{Cr}_4\text{C}$ ein wahres Doppelcarbid, die übrigen Carbide Mischungen oder isomorphe Gemenge von Eisen- und Chromcarbiden. Zum Schluß wurden noch die Legierungen mikroskopisch untersucht. Legierungen mit 0,5—5% Chrom zeigten eine perlitische Struktur. Von 6% Chrom aufwärts besteht die Hauptmasse aus chromhaltigem Ferrit, mit Teilchen von Doppel- oder Trippelcarbid.

In der Diskussion hält Dr. Stead die von Arnold angegebenen Gründe für ausreichend, um den Schluß zu rechtfertigen, daß in der Tat bestimmte Carbide bestehen. Die mechanischen Eigenschaften darf man nicht außeracht lassen, denn nach den von Arnold erhaltenen Resultaten auf Zusatz von Chrom dürfte diesem Element noch eine große Zukunft bevorstehen. Prof. Turner weist darauf hin, daß Prof. Abel vor mehr als 25 Jahren die Existenz eines isolierten Eisencarbids nachgewiesen hat. Seit dieser Zeit sind zahlreiche Arbeiten

über Carbide veröffentlicht worden, und auch Mangan- und Chromearbide wurden behandelt. Für alle, die mit Stählen besonderer Zusammensetzung arbeiten, ist es von besonderer Wichtigkeit zu wissen, was diese Carbide sind und ihre Eigenschaften zu kennen. In einem Punkte ist der Redner etwas anderer Ansicht als Prof. Arnold; er möchte nämlich statt des Wortes „Phase“ das Wort Struktur angewandt wissen. Herr Edwards teilt mit, daß er bereits vor einiger Zeit versucht hat, die Doppelcarbide in Schnelldrehstählen zu isolieren. Die hierbei erhaltenen Resultate stimmen mit den vom Vortr. gegebenen überein. Was nun die Auslegung der Analysen betrifft, so entsprechen die Werte nach Prof. Arnold der von Moissan aufgestellten Formel für die Carbide. Der Redner fragt nun, ob dies in der Tat der Fall ist; man findet einen Rückstand von Eisen, Kohlenstoff und Chrom, spricht dann dem Chrom so und soviel Kohlenstoff zu, freies Chromearbid ist jedoch nicht aus dem Stahl isoliert worden, es ist immer von einer bestimmten Menge Eisen begleitet, und die relativen Mengenverhältnisse sind noch nicht bekannt. Besonderen Wert legt der Redner auf die von Arnold gegebene Definition der Bestandteile und findet besonders die Bezeichnungen sorbitische und troostische Bestandteile sehr gut gewählt. Dr. Carpenter bemerkt, daß auch er die Anreicherung von Chrom bei Zusatz von Chrom beobachtet hat.

E. Colver-Glauert und S. Hilpert: „Über die magnetischen Eigenschaften einiger Nickelstähle.“ Zur Untersuchung gelangten technische Stahlsorten, die im Heraeusofen erhitzt wurden. Zur Vermeidung einer Oxydation wurde Stickstoff durch den Ofen geleitet. Nach dem Erwärmen wurden die Proben in Eiswasser gekühlt. Zur Abkühlung auf -50° wurde mit flüssiger Luft gekühlter Alkohol verwendet, bei -100° Petroläther, und zur Erreichung der Temperatur von -180° wurden die Stahlstücke in siedende flüssige Luft gebracht. Die Proben wurden dann der magnetischen Prüfung unterworfen. Es zeigte sich, daß das magnetisch härteste Material erhalten wird, wenn der Stahl von 900° abgeschreckt wird, man erhält dann die größte Koerzivkraft und die kleinste Magnetisierfähigkeit. Der Stahl zeigt dann martensitische Struktur. Durch Abschrecken von 600° erhält man einen weicheren Stahl; die magnetischen Eigenschaften zeigten keine Veränderungen bei den Messungen bei -50° , -100° und -180° , schreckt man jedoch von 900° ab, so sind die Veränderungen schon merklich, sie werden noch größer, wenn man von 1240° abschreckt. Man dachte früher, daß die verschiedenen magnetischen Erscheinungen bei Eisen und seinen Legierungen ausschließlich auf die allotropen Umwandlungen zurückzuführen seien und nahm an, daß das α -Eisen, welches im reinen Zustand unter 730° stabil ist, magnetisch ist, während die β - und γ -Formen unmagnetisch sind. Die letzteren seien nur oberhalb 730 und 890° beständig, können aber bei niedrigeren Temperaturen noch vorhanden sein, wenn rasch abgekühlt wird oder fremde Elemente zugesetzt werden; man erhält dann ein bei normaler Temperatur unmagnetisches Produkt. Es traten dann Schwierigkeiten auf, als man martensitische und austenitische Stähle mit β - oder γ -Eisen mit starkmagnetischen Eigenschaften fand. Man suchte

dies zu erklären durch die Annahme, daß durch das Abschrecken nicht mehr das gesamte Eisen in der β - oder γ -Form bleibt, sondern daß ein Teil in die α -Form übergeht. Diese Erklärung erscheint jedoch nicht ganz plausibel, und Vortr. konnte beweisen, daß β -Eisen dann nicht besteht. Die Untersuchungen zeigten, daß die Veränderungen, die eine 25%ige Nischeisenlegierung durch die Wärmebehandlung erleidet, viel komplizierter sind, als man früher annahm. Bei hohen Temperaturen besteht eine starkmagnetische Phase, welche durch rasches Abschrecken erhalten bleibt und auch bei der Temperatur der flüssigen Luft noch unverändert ist. Das Produkt kann zwischen 600 und 900° nicht bestehen, aber es kann eine andere magnetische Form bei ca. 300° bestehen. Zwischen den magnetischen Eigenschaften und der metallographischen Struktur besteht nur ein geringer Zusammenhang. Unterhalb 0° ist kein scharfer Umwandlungspunkt für die Änderung der magnetischen Eigenschaften zu beobachten, wenn die Temperatur aber von -50° auf -180° sinkt, dann nimmt die Permeabilität zu. Ein 5%iger Nickelstahl ist am härtesten, wenn er von ca. 900° abgeschreckt wird. Durch Abschrecken von höheren Temperaturen erhält man ein weicherer Produkt. Die magnetischen Eigenschaften einer 30%igen Nischeisenlegierung werden durch die Wärmebehandlung nur wenig beeinflusst. Die Legierung ist stark magnetisch und weich, trotz der γ -Eisenstruktur, die durch die gebräuchlichsten Ätzmittel erzeugt wird. Auch hier ist keine Beziehung zwischen magnetischen Eigenschaften und Mikrostruktur. Es ist noch nicht bewiesen, daß, wenn γ -Eisen besteht, es unmagnetisch sein muß. Die Mikrostruktur der technischen Nickelstähle ist praktisch die gleiche, wie beim Meteoreisen.

Prof. H. C. H. Carpenter, Manchester: „Über das Wachsen von Gußeisen nach wiederholtem Erhitzen.“ Die Beeinflussung des Wachsens von Gußeisen durch Kohlenstoff, Silicium, Gase, und zwar sowohl solcher, die im Eisen gelöst sind, als solcher, die von außen eindringen, ist schon früher untersucht worden, doch wurde die Wirkung von Schwefel und Phosphor gar nicht, die von Mangan nur zum Teil bestimmt. Da jedoch diese drei Elemente stets Bestandteile aller Gußeisen sind, so muß auch ihre Wirkung erforscht werden, bevor man eine vollständige Theorie des Wachsens aufstellen kann. Der Vortr. hat eine Legierung von der Zusammensetzung Gesamtkohlenstoff 3,98%, Graphit 3,34%, gebundener Kohlenstoff 0,64%, Silicium 1,07%, Mangan 0,25%, Schwefel 0,1%, Phosphor 0,013% als Grundlegierung genommen und drei Legierungen mit steigendem Phosphorgehalt gegossen, bei denen, abgesehen vom Phosphorgehalt, die übrigen Bestandteile fast konstant waren. Alle Proben wurden unter gleichen Bedingungen behandelt, und es zeigte sich, daß der Phosphor, der als eutektisches Phosphid enthalten ist, das letzte Wachstum nicht steigert, er ruft sogar eine Verringerung hervor, die zwischen 2,5 und 4% schwankt. Phosphorhaltige Eisen wachsen langsamer, und ihre Volumzunahme ist regelmäßiger als die der Grundlegierung. Die Gewichtszunahme ist größer, was wahrscheinlich nicht auf eine Oxydation des Phosphids, sondern darauf zurückzuführen ist, daß das eutektische Phosphid das Wegbrennen des Kohlen-

stoffs verhindert. Eine Oxydation des Phosphids würde sicherlich eine Volumenzunahme bewirken, welche jedoch nicht beobachtet wurde. Auch die mikroskopische Prüfung der ursprünglichen und „gewachsenen Stäbe“ zeigte, daß keine Oxydation des Phosphids stattgehabt hatte.

Spezielle Untersuchungen über den Einfluß des Schwefels auf das Wachstum erwiesen sich als unnötig, da eine große Zahl von technischen grauen Eisen untersucht wurde, und der Schwefelgehalt immer sehr gering war, selten erreichte er 0,2%. Berücksichtigt man hierzu noch die Tatsache, daß Schwefel die Tendenz zeigt, den Kohlenstoff im Eisen in gebundener Form zu erhalten, so wird es klar, daß dieses Element keinen merklichen Einfluß auf das Wachstum haben kann. Wenn überhaupt ein Einfluß vorhanden ist, so ist er gerade entgegengesetzter Art. Die erhaltenen Werte bei der Untersuchung über den Einfluß des Mangans würden darauf deuten, daß, wenn Silicium nicht mehr als 0,7% beträgt, Mangan nicht nur das Wachstum nicht fördert, sondern vielmehr es zu hemmen sucht. Je geringer der Siliciumgehalt ist, desto stärker die Hemmung.

Zur Ermittlung des Einflusses gelöster Gase auf das Wachstum wurden die Legierungen im Vakuum bei 800–900° erwärmt, bis ihr Volumen konstant blieb. Durch diese Behandlung wurden die Gase, deren Volumen zwischen 0,75 und 1,60% des Rauminhaltes der untersuchten Legierungen betrug, frei. Die Resultate zeigten, daß bei grauen Eisen, die nicht mehr als 1,2% Silicium enthalten, der Druck der gelösten Gase zum großen Teil die beobachtete Volumzunahme bedingt.

Erhitzt man graues Gußeisen zur Rotglut, dann können folgende Bestandteile enthalten sein: 1. eine feste Lösung von Eisensilicium, möglicherweise auch Mangansilicid in Eisen. Diese wird „Silicoferrit“ genannt, 2. Graphit, 3. gebundener Kohlenstoff entweder als Eisenkarbid oder als Eisenmangancarbid je nach der vorhandenen Mangmenge, 4. eutektisches Phosphid, 5. eine geringe Menge von Eisen- oder Mangansulfid oder beiden und 6. gelöste Gase, die hauptsächlich aus Wasserstoff und etwas Stickstoff bestehen. Der Einfluß jedes dieser Bestandteile wurde nun so gut als möglich vom Vortr. untersucht, und es soll versucht werden, die gemeinsame Wirkung auf die Größenzunahme eines gegebenen Eisens zu bestimmen. Die Untersuchungen führten zu dem Schluß, daß jedes graue Eisen, das wiederholt auf Rotglut erhitzt wurde, bei Gegenwart von Hochofengasen oder Luft eine Volumenzunahme zeigte. Der wichtigste Faktor für die Größenzunahme ist zweifellos das Silicoferrit. Graphit ist auch wichtig, aber er scheint nur indirekt zu wirken und nur den Kanal für das Eindringen der Gase in das Eisen zu bilden. Gebundener Kohlenstoff ist von nur geringem Einfluß und kann für eine Volumzunahme von mehr als 1,5% nicht verantwortlich gemacht werden. Das Phosphid hemmt das Wachstum. Auch Eisen oder Mangansulfid hemmen die Volumzunahme, die gelösten Gase haben wohl auf das Wachstum von „geschlossenem“ grauem Eisen einen Einfluß, nicht aber auf das „offene“. Die Wirkung von Silicoferrit und Graphit kann zusammen betrachtet werden. Der Vortr. hat schon früher gezeigt, daß

die hauptsächlichste Ursache für die Volumzunahme durch die Oxydation des Silicoferrits geschaffen wird. Die durch die Gleichung $\text{FeSi} + \text{O}_3 = \text{FeO} + \text{SiO}_2$ bewirkte Volumzunahme steht fest und könnte ermittelt werden, wenn dies die einzige Umwandlung wäre. Es wird aber außerdem etwas Eisen oxydiert, in wechselnder Menge, die abhängt von der Verteilung des Graphits und infolgedessen von dem Zugang für die oxydierten Gase. Je größer die Oberfläche des Graphits ist, desto stärker wird die Oxydation sein. Die Verteilung und die Art des Graphits hängt ab von der Zusammensetzung der Legierung, der Temperatur, bei der sie gegossen wurde, und von der Abkühlung. Die Oxydation des Eisens schwankt daher und kann nicht rechnerisch ermittelt werden. Das eutektische Phosphid verringert die Volumzunahme um ca. 3%, wenn der Phosphorgehalt 0,3% beträgt, bei mehr Phosphor ist auch die Volumabnahme größer. Der Einfluß der Sulfide ist, da ihre Menge ja nur gering ist, schwach. Die Gase haben gar keinen Einfluß auf ein Eisen mit mehr als 3% Silicium. Bei 1,75 bis 3% Silicium können gelöste Gase eine Volumzunahme von 1–2% bewirken. Der Einfluß ist noch stärker, wenn der Siliciumgehalt 1% nicht übersteigt, dann kann er eine Volumzunahme von mindestens 10% hervorrufen. Berücksichtigt man nun, daß die meisten grauen Eisen des Handels zwischen 1–3% Silicium enthalten, so muß man dieses Element als einen wichtigen Faktor für die Volumzunahme des grauen Eisens ansehen. Die für 1% Si berechnete Volumzunahme würde auf eine hemmende Wirkung des Wachstums durch mehr als 4% Silicium deuten, in Wirklichkeit tritt dies jedoch nicht ein. Sinkt der Siliciumgehalt unter 3%, dann treten Komplikationen auf, besonders macht sich die Wirkung der Gase bemerkbar und führt dazu, daß der Einfluß des Siliciums größer erscheint, als er tatsächlich ist. Als die einfachste und schnellste Prüfung, ob in einem bestimmten grauen Eisen eine Größenzunahme erfolgen kann, hält der Vortr. die Bestimmung des Siliciumgehaltes, worauf dann die ungefähre Zunahme aus der folgenden Tabelle zu entnehmen wäre:

Silicium	ungefähre Größenzunahme
%	in %
1,00	15,0
1,25	18,5
1,50	21,5
1,75	24,5
2,00	27,0
2,25	29,0
2,50	31,0
2,75	38,5
3,00	34,0
3,25	35,5
3,50	37,0

Enthält das Eisen 0,3 und mehr Prozent Phosphor, dann wird die Zunahme um 2,5–4% geringer sein als oben angegeben, ist mehr als 9,5% Mangan vorhanden, dann wird die Geschwindigkeit des Wachstums verringert, und auch die Volumzunahme nimmt etwas ab. Es sei hervorgehoben, daß die Tabelle nur annähernde Werte gibt. Die Temperatur, bei der die Legierung gegossen wurde, die Geschwindigkeit der Abkühlung, die Größe des untersuchten Stückes beeinflussen alle die physikalischen und

vielleicht auch die chemischen Bedingungen der strukturellen Bestandteile des Gußstückes, diese Umstände konnten nicht berücksichtigt werden. Doch gibt die Tabelle nach Ansicht des Vortr. die besten Annäherungswerte, die Schwankungen dürften nicht mehr als 10–15% des absoluten Wertes betragen und sind wahrscheinlich kleiner. Die vom Vortr. früher aufgestellte Theorie über die Größenzunahme ist nach den neueren Untersuchungen nur zu ergänzen, nicht aber zu ändern. Weder Phosphor und Schwefel noch Mangan beeinflussen die Volumzunahme.

Was nun Legierungen von sehr geringer zu vernachlässigender Größenzunahme betrifft, so sei erwähnt, daß es keine Legierung gibt, deren Volumen nach wiederholtem Erhitzen unverändert bleibt. Die Volumzunahme oder die Schrumpfung kann sehr gering sein, aber vorhanden ist sie immer. Für praktische Zwecke kann man Volumänderungen von nicht mehr als 0,5% als zulässig ansehen. Die Untersuchungen des Vortr. wurden unternommen, um die geeignetste Legierung aufzufinden für Gegenstände, welche weder sehr rasch noch auf eine sehr hohe Temperatur erhitzt werden. Bei der Diskussion dieser Frage wurden nach dem letzten Vortrage die Resultate des Vortr. noch auf die Anwendbarkeit für solche Gegenstände ausgedehnt, welche stärker und schneller erhitzt werden und auch einer Zerstörung durch Angriffe des geschmolzenen Metalles ausgesetzt sind. Um eine Legierung zu erhalten, deren Wachstum bei wiederholtem Erhitzen vernachlässigt werden kann, muß 1,5% Mangan enthalten sein. Eine derartige Legierung schmilzt bei ca. 1350°, d. h. der Schmelzpunkt liegt zwischen dem von weichem Stahl und Gußeisen und nähert sich mehr dem ersteren. Der Schmelzpunkt kann erniedrigt werden durch Zusatz von größeren Mengen Phosphor und Schwefel, als gewöhnlich in Eisen des Handels vorhanden ist, ohne Gefahr für die Größenzunahme. Eine derartige Legierung wird sehr gut geeignet sein für praktische Zwecke. Die Kosten sind zwar etwas hoch, aber dafür ist die Volumzunahme minimal, und ein Bersten kann viel weniger auftreten als bei den Semigußeisen.

In der Diskussion bemerkt Dr. Stead, daß er ein Ofenrohr, das sechs Jahre lang auf fast gleiche Temperatur erhitzt wurde, untersucht hat. Die Resultate der mikroskopischen, physikalischen und chemischen Prüfung führten ihn zu Schlüssen, welche die von Carpenter gegebenen Schlußfolgerungen vielleicht etwas modifizieren werden. Die in den Mikrophotographien sich zeigenden schwarzen Punkte deuten auf Porosität; wenn die Proben lange erwärmt und abgekühlt werden, so werden sie sehr porös. Die Poren betragen ca. ein Zwanzigstel des Gesamtvolumens. Taucht man die Stücke in Wasser, so sieht man Luftblasen an die Oberfläche steigen. Wenn man die Proben nach Entfernung des überschüssigen Wassers wiegt, kann man mit ziemlicher Genauigkeit die relative Porosität bestimmen. Die Proben ähneln Schwämmen, und die Gase können leicht eindringen. Einen Punkt hat Dr. Carpenter nicht genügend hervorgehoben, wenn nämlich Graphit und Eisenoxyd zusammen erhitzt werden, dann reduziert Graphit das Eisenoxyd, es bleibt metallisches Eisen zurück

und kein Graphit. Redner zeigte einen polierten Schliff eines Metallstückes. Nimmt man eine Probe mit großen Eisenoxyd-stücken und feinen Graphit-teilen, so verschwindet beim raschen Erhitzen auf 900° der Graphit und reduziert das Eisenoxyd, an Stelle der zusammenhängenden Eisenoxymasse sieht man nur die vom Graphit reduzierten Eisenkörnerchen, umgeben von Siliciumschichten. Wenn man andererseits das Eisen auf 900° erhitzt, bei welcher Temperatur Graphit oxydiert und das um das Graphit gebildete Eisenoxyd wegbrennt, dann sieht man, daß kein Zwischenstadium auftritt. Wichtig ist die Beobachtung von Dr. Carpenter, daß nicht nur der Kohlenstoff verschwindet, sondern daß durch langandauerndes Erhitzen sowohl Silicium als auch Phosphor aus dem Metallstück dringen können. Analysiert man die Schlacke, so kann man das gesamte Silicium und fast den ganzen Phosphor darin finden. Nach Carpenter wird der Phosphor durch das Erwärmen nicht verändert. Aber Redner fand bei seinen Versuchen an Ofenröhren, daß dies doch der Fall ist. Der Phosphor löste sich nämlich im umgebenden Eisen. Er ging zunächst in eine feste Lösung, diffundierte dann, oxydierte sich und ging in Eisenphosphat über. Dies wurde beobachtet beim Erhitzen auf 700°, das Eisenphosphat hat sich nun um den Graphit herumgelagert. Erhitzte man auf eine höhere Temperatur, dann war kein Graphit vorhanden, aber man fand das Phosphat im Eisensilicat der Schlacke. Eine andere interessante Tatsache war, daß sich in der Schlacke Eisenphosphat und Eisensilicat abgeschieden halten, und man konnte in der Struktur der Schlacke in der Kieselsäure eingebettete Eisenphosphatkörner sehen ohne Ferrit, solange dieses an Kohlenstoff gesättigt war. Erst wenn Ferrit durch Erwärmen auf 800° verschwand oder in kleinere Teilchen zerfiel, konnte der Phosphor in Ferrit diffundieren. Der Kohlenstoff verhinderte die Diffusion als Hardenit; sobald er aber verschwindet, diffundiert das Phosphat, geht durch die oxydierenden Schichten und kann auch ganz entfernt werden. Zum Schluß erhält man dann ein Ferrit ohne Silicium und Phosphor. Nach Dr. Carpenter wird ein siliciumhaltiger Stahl schneller oxydiert als ein anderer; um dies zu untersuchen, hat Redner zwei Stahlblöcke gleicher Größe in ein gegebenes Phosphat getaucht, 10 Minuten lang auf 900° erhitzt; nach dem Wägen fand er merkwürdigerweise, daß die Oxydation des siliciumfreien Stahles 50mal größer war als die des siliciumhaltigen. Dieser Versuch führte ihn zu der Annahme, daß die Siliciumlegierung oxydabler ist als die nichtsiliciumhaltige, man muß daher wohl nach einer anderen Erklärung für die außerordentliche Ausdehnung hochsiliciumhaltigen Materials suchen, als der bisher gegebenen. Dr. Saniter fragt an, ob die von Carpenter empfohlene Verwendung von weichem Stahl versucht wurde. Er glaubt, daß sich Schwierigkeiten einstellen würden, eine gute Oberfläche zu erhalten, infolge der vorhandenen Blasen und Hohlräume. Es würde ihn dies interessieren mit Rücksicht auf den Guß von Walzmashinenteilen. Prof. Turner freut sich, daß es Carpenter gelungen ist, die Zusammensetzung einer Legierung anzugeben, die beim Erwärmen keine Ausdehnung zeigen würde. Er möchte keine

Schwierigkeiten bei der Verwendung einer solchen Legierung voraussagen, wahrscheinlich dürfte sich jedoch eine größere Kontraktion zeigen. Eine Legierung mit 2,66% Kohlenstoff und 1,5% Mangan müßte sich beim Erhitzen gut verhalten. Bezüglich des Erwärmens im Vakuum ist die von Carpenter empfohlene Verwendung von reinen Quarzröhren beachtenswert. Redner hat in seinem Laboratorium bei Verwendung von gewöhnlichen Kieselerde-röhren keine guten Resultate erhalten können. Bei der Erwärmung des Gußeisenstückes hat man es mit sehr kompliziertem Material zu tun. Es kann auf Temperaturen erhitzt werden, bei denen der vorhandene Perlit absorbiert wird. Der Phosphor diffundiert und wird gleichfalls absorbiert. Wenn die Temperatur etwas höher ist, dann können andere Veränderungen vorgehen, besonders bei Gegenwart von feinem Graphit. Einige Änderungen können mit Änderungen der Silicium-Eisen-Kohlenstoffverbindungen zusammenhängen. Herr Foster bemerkt, daß nach seiner Beobachtung Gußeisen im Schmelzofen Kohlenstoff absorbieren oder lösen kann, und zwar proportional der Temperatur. Unter bestimmten Bedingungen, wenn das Metall lange genug im Ofen war, kann der Kohlenstoff aus dem Eisen gehen. Es scheint also das ganze nur eine Frage der Sättigung zu sein. Herr Tucker meint bezüglich der Bemerkung Carpenters über die Möglichkeit der Verwendung sehr weicher Stähle, daß er hiermit schlechte Erfahrungen gemacht habe. Herr Thompson kann mit Carpenter über den Einfluß des Phosphors und Mangans nicht übereinstimmen, da er bei Versuchen mit Gußeisen für Gasröhren zu anderen Resultaten kam. Hatfield bestätigt die Ergebnisse Carpenters vom praktischen Standpunkte aus. Adamson stimmt mit Carpenter vollständig überein über den Einfluß von Phosphor und Mangan auf das Wachsen, bezüglich des Einflusses des Schwefels sind die Ergebnisse Carpenters unter den Versuchsbedingungen oder ähnlichen richtig, aber es ist bekannt, daß sobald Schwefel in der Form von Säuren mit Gußeisen in Berührung kommt, wie dies z. B. bei Gasretorten der Fall ist, sich dann ein Pyritniederschlag bildet, der das Eisen zerstört. Ein Gußstück wird daher um so länger halten, je geringer der Schwefelgehalt des Eisens ist. Ob dieser zerstörende Einfluß des Schwefels mit dem Wachsen des Gußeisens im Zusammenhang steht, ist noch nicht untersucht worden. Nach den vom Vortr. angegebenen Zahlen scheint das Wachsen vor allem abzuhängen von der Form, in der der Kohlenstoff zu Beginn der Wärmebehandlung vorhanden ist.

Gifford Elliot, Sheffield. „Die volumetrische Bestimmung von Schwefel in Stahl und Eisen.“ Die volumetrische Bestimmung des Schwefels hat in den letzten Jahren die Aufmerksamkeit auf sich gelenkt, und es sind viele Vorschläge gemacht worden, um zu guten Resultaten zu kommen.

1902 empfahlen Walters und Millèr zuerst das Glühen der gewogenen Menge vor der Behandlung in der Entwicklungsflasche. Sie brachten die Probe in ein Porzellanschiffchen, erhitzen auf Rotglut in einer Röhre im Wasserstoffstrom durch 15 Minuten, aber wenn die Probe eine nachweisbare Menge Titan enthielt, eine halbe Stunde lang.

Dougherty modifizierte das Verfahren etwas, welches darn von Knight noch verbessert wurde.

Im Jahre 1906 empfahlen Mac Farlane und A. W. Gregory die Verwendung von Weinstein beim Glühen. Sie mischten 5 g der gepulverten Probe mit 0,5 g Weinstein, wickelten das Ganze in Filterpapier, gaben es in einen kleinen Porzellantiegel, bedeckten und glühten bei Rotgluthitze in einer Muffel 15 Minuten lang.

Kinder gibt in seinem Bericht über die Arbeiten der Kommission des Deutschen Stahlwerkverbandes zur Erforschung der Bestimmung des Schwefels in Stahl und Eisen an, daß die höchsten Resultate erhalten wurden mit starker Salzsäure vom spez. Gew. 1,19 und bei schneller Entwicklung; bei diesen Bedingungen ist die Verwendung einer rotglühenden Röhre unnötig.

Die Erfahrungen des Vortr. stimmen überein mit denen der deutschen Kommission, doch ließ er bei vielen Versuchen das Gas aus der Absorptionsflasche durch eine rotglühende Röhre in eine zweite Flasche gehen; die Menge der in der zweiten Flasche gefundenen Lösung kann jedoch vernachlässigt werden.

Der Vortr. versuchte, ein wirksameres Reagens zu finden als Weinstein und wählte zum Schluß Kaliumferrocyanid. Die Wirkung der Hitze auf diese Substanz besteht in der Zersetzung zu Eisen-carbid, Kaliumcyanid und Stickstoff. Der Erfolg ist, daß die Proben mehr oder weniger carbonisiert werden, und eine stark reduzierende Atmosphäre erhalten wird. Versuche, die notwendige Zeit zum Glühen zu ermitteln, zeigten an, daß bei weniger als 20 Minuten nur niedrige Resultate erhalten werden. Andererseits besteht kein Vorteil in einem übermäßigen Ausdehnen des Glühens, ja bei Stahl besteht sogar die Möglichkeit der Oxydation.

Glühversuche mit verschiedenen Mengen Ferrocyanid zeigten, daß 0,25 g mit 5 g der Probe die geeignetste Menge ist. Verwendet man mehr, dann werden Cyanverbindungen in die Absorptionsflasche geleitet, speziell wenn das Kondensationsrohr sich erhitzt. Titriert man dann auf Zusatz von Jod zum Inhalt der Absorptionsflasche, ohne zu filtrieren, und säuert mit Essigsäure an, so kann mehr Jod zugefügt werden als die zur Lösung notwendige Menge, ohne daß die Lösung sich färbt. (Ein Tropfen Stärkelösung gibt die charakteristische Blaufärbung.) Fügt man verd. Salzsäure hinzu, so tritt die braune auf Überschuß von Jod zurückzuführende Färbung auf, die Titration geht wie gewöhnlich vor sich, das Resultat wird dadurch nicht beeinflusst. Um genaue Resultate zu erhalten, muß man die Glühtemperatur genau kontrollieren. Die beste Temperatur liegt zwischen 750 und 850°.

Der Gang der Analyse nach Vortr. ist folgender: 5 g Mischung werden so gut wie möglich mit 0,25 g reinem, feingepulvertem wasserfreiem Kaliumferrocyanid gemischt und in ein 9 cm-Filterpapier gewickelt, wenn die Probe graphitisches Eisen ist; bei Stahl oder weißem Eisen nimmt man zwei Filterpapiere. Sodann wird dies in einen kleinen Porzellantiegel gebracht, mit einem Deckel zugedeckt und 20 Minuten lang in einer geschlossenen Muffel auf 750–850° erhitzt. Nach dem Glühen und beim folgenden langsamen Abkühlen außerhalb der Muffel

ist die Probe vollständig von verkohltem Filterpapier bedeckt, wenn die Temperatur 850° nicht überstiegen hat und nicht zu lange in der Muffel gelassen war. Wenn das Papier vollständig weggebrannt ist, erhält man zu niedrige Resultate. Nach dem Abkühlen wird der Tiegelinhalt in einen Glasmörser gebracht, und die leicht zusammengebackenen Stücke mit einem Pistill gelockert. Sie werden dann auf ein kleines Stück Glanzpapier gebracht, das zylindrisch zusammengerollt in den Hals der Entwicklungsflasche derart gebracht wird, daß die Probe in die Flasche gelangt, ohne den Hals oder die Wände zu berühren. Die Entwicklungsflasche ist verbunden mit einem Kondensrohr von 6 zu 1 Zoll, welches ca. 2 Zoll Wasser enthält und in einem mit kaltem Wasser gefüllten konischen Gefäß steht. Von hier aus führt eine Röhre in eine Flasche, die 60 cm einer Cadmiumchloridlösung enthält und mit einer zweiten mit weiterer Cadmiumlösung beschickten Flasche verbunden ist. 50 cm konz. Salzsäure werden nun zugefügt und sofort erhitzt, bis das Sieden des Flascheninhaltes anzeigt, daß die Lösung vor sich geht. Sodann wird die Flamme klein gestellt. Wenn die Geschwindigkeit der durch die Cadmiumlösung gehenden Gasblasen sich zu verlangsamen beginnt, wird die Temperatur wieder gesteigert, bis die Flüssigkeit gerade kocht. Das Kochen wird fortgesetzt, solange man noch aus der Lösung sich Gas entwickeln sieht. Der Apparat wird dann auseinandergenommen und zum Inhalt der Absorptionsflasche im Überschuß Jodlösung zugesetzt. In der Regel findet man in der Sicherheitsflasche nichts. Dann werden 10 cm verd. Salzsäure (ein Teil, zwei Teile Wasser) zugesetzt, und die Flüssigkeit geschüttelt, damit das Sulfid vollständig in Lösung geht. Der Überschuß von Jod wird mit Natriumthiosulfat zurücktitriert, indem man Stärkelösung zusetzt, wenn die Jodfarbe fast verschwunden ist. (Die Luft im Apparat kann mit Kohlensäure verdrängt werden, bevor man die Säure am Anfang zusetzt, auch kann man, nachdem die Späne gelöst sind, nochmals Kohlensäure durchleiten, obwohl der hierdurch erzielte Vorteil kaum bedeutend ist.)

Wenn das Filterpapier, das zum Einwickeln der Späne oder des Ferrocyanids verwendet wird, Sulfate enthält, so werden diese beim Glühen reduziert, und ihr Schwefel in der Entwicklungsflasche als Schwefelwasserstoff abgegeben, man muß daher vorher einen blinden Versuch machen. Dieser kann zweckmäßig mit reinem Eisen durchgeführt werden, indem man 5 g Eisen in konz. Salzsäure löst und den Schwefelwasserstoff wie üblich absorbiert. Dann glüht man weitere 5 g des Eisens in üblicher Weise und bestimmt den Schwefelgehalt direkt. Jede auf die Anwesenheit von Sulfaten im Filterpapier zurückführbare Differenz kann auf diese Weise bestimmt werden.

Die Lösungen des Jods und Thiosulfats können mit einer Stahl- oder Eisenlösung gestellt werden, deren Schwefelgehalt genau bestimmt wurde nach der Königswassermethode oder der von B a m b e r. Der auf diese Weise ermittelte Schwefelgehalt der Lösung muß genau übereinstimmen mit dem, der berechnet wird, wenn man die Thiosulfatlösung gegen eine Standardlösung von Kaliumpermanganat stellt. Letztere ist leicht herstellbar und ist ein

gutes Vergleichungsmittel bei dem Verfahren. Die Lösungen des Jods und Thiosulfats werden in einer Konzentration verwendet, daß ein cem 0,005% Schwefel bei 5 g der Probe entspricht.

Die Cadmiumchloridlösung wird hergestellt, indem man 20 g Cadmiumchlorid in Wasser unter Zuhilfenahme von einigen Tropfen Salzsäure löst. Dann fügt man Ammoniak zu, bis der Niederschlag des sich bildenden Cadmiumhydrates sich wieder vollständig löst, säuert mit Essigsäure schwach an, gibt einen Überschuß von 20 cem Essigsäure zu, sodann füllt man die Lösung auf 2 l auf.

Die mit Essigsäure angesäuerte Cadmiumlösung, die Ammoniumacetat enthält, ist das beste Absorptionsmittel. Es absorbiert Kohlenwasserstoffe, Phosphide usw., die zugleich mit den Schwefelverbindungen entwickelt werden, nicht in dem Maße, wie dies die Lösungen von Zink-, Blei- und Kupfersalzen tun oder die häufig für diesen Zweck verwendeten alkalischen Lösungen. Es ist absolut notwendig, daß die Probe durch die Säure vollständig zersetzt ist, um den gesamten Schwefel als Cadmiumsulfid zu erhalten. Bei titanhaltigem Eisen bleibt etwas Schwefel im unlöslichen Rückstand in der Entwicklungsflasche. So wurde ein Versuch angestellt mit einem Eisen, welches 0,2% Titan enthielt. Der Schwefelgehalt nach der gravimetrischen Methode, wobei der nach der Behandlung mit Königswasser unlösliche Graphitrückstand geschmolzen wurde, betrug 0,08%. Bei der direkten Entwicklung erhielt man 0,017 und 0,018%. Nach dem Glühen bei 800° erhielt man 0,066%. Nun wurde die Probe einer speziellen Behandlung unterworfen, die darin bestand, daß man den Tiegel mit dem Probeninhalt bei 950° in die Muffel brachte und 5 Minuten lang bei dieser Temperatur ließ. Das Gas wurde abgedreht, dann ließ man die Muffel auf 800° abkühlen. Das Gas wurde dann wieder angesteckt und die Temperatur der Muffel 15 Minuten lang auf 790° gehalten. Der Tiegel wurde dann aus der Muffel entfernt und langsam abgekühlt. Die titanhaltige Probe gab nach dieser Behandlung 0,076%, dies liegt nahe, daß durch geeignete Vorbehandlung man aus einem Roheisen, welches Titan enthält, durch die Entwicklungsmethode den gesamten Schwefel erhalten kann.

W. H. Hatfield, Sheffield: „Über den Einfluß von Vanadium auf die physikalischen Eigenschaften des Gußeisens.“ Die Metallurgie des Gußeisens hat in den letzten Jahren mehr Beachtung gefunden, und man hat vielfach Versuche gemacht, um Gußeisen bei den physikalischen Untersuchungen widerstandsfähiger zu machen. Man versuchte, einige Elemente einzuführen, z. B. solche, die bei der Stahlerzeugung mit Erfolg angewendet wurden. Man ist jetzt der Ansicht, daß Vanadium die Festigkeit des Gußeisens günstig beeinflußt, aber über die Art dieses Einflusses ist man noch nicht zu übereinstimmenden Ergebnissen gekommen. G. L. Norris gibt an, daß Vanadium die Lebensdauer von Lokomotivzylindern vergrößert. Während aus Gußeisen ohne Vanadiumzusatz hergestellte Zylinder schon nach einem zurückgelegten Wege von 100 000 Meilen eine merkliche Abnutzung aufwiesen, war nach dem Zusatz von Vanadium selbst nach 200 000 Meilen nur eine ganz minimale Abnutzung zu beobachten. Bei den Festigkeitsprüfun-

gen erwies sich gleichfalls das Vanadiumhaltige Gußeisen als überlegen. Nach J. Kent Smith besteht die Wirkung des Vanadiums erstens darin, daß es Sauerstoff und Stickstoff vertreibt, die seiner Ansicht nach unter bestimmten Bedingungen im Gußeisen vorhanden sind. Ferner erhöht es die Festigkeit des Eisens, indem es in dem kohlenstofffreien Bestandteil als feste Lösung enthalten ist, die Moleküle kohärenter macht, wodurch die Kristalle der Abnutzung mehr Widerstand entgegenzusetzen können. 3. Endlich wirkte das Vanadium auf die Carbide. Mit den beiden letzten von Kent Smith angegebenen Gründen kann sich der Vortr. einverstanden erklären, nicht aber mit dem ersten, in einem sorgfältig geschmolzenen Eisen zweckmäßiger Zusammensetzung ist nämlich seiner Ansicht nach kein Sauerstoff vorhanden. Kent Smith führt auch an, daß die Festigkeit von Gußeisen durch einen Zusatz von 0,2—0,25% Vanadium um 50% stieg, auch die Härteprüfung ergab bessere Resultate bei Gegenwart von Vanadium. Auch Dr. R. Moldenke hat den Einfluß des Vanadiums auf die Eigenschaften des Gußeisens untersucht. Das Eisen wurde im Kupolofen geschmolzen, Mangan und Vanadium wurden in der Gießkelle zugesetzt. Die Festigkeitsprüfungen wurden mit einer 5000 Pfund Riehlemaschine ausgeführt. Die Resultate zeigen deutlich, daß mit Vanadium bessere Werte erzielt wurden, aber eine Gesetzmäßigkeit läßt sich nicht aufstellen, da z. B. die Wirkung von 0,22% Vanadium gleich der von 0,45% war. Ja, es ließ sich sogar in zwei Fällen bei einem Zusatz von 0,05% Vanadium schon ein deutlicher Einfluß bemerken. Jedenfalls würde nach diesen Angaben Vanadium die Festigkeit von Gußeisen erhöhen, was der Vortr. unter bestimmten Bedingungen bestätigt fand. Seine Beobachtungen führten ihn jedoch zu der Ansicht, daß diese Wirkung ausschließlich darauf zurückzuführen ist, daß das Vanadium den Kohlenstoff in der gebundenen Form erhält. Die Untersuchungen des Vortr. hatten zum Zweck, festzustellen, ob durch einen starken Zusatz der teuren Vanadiumverbindung Vorteile erzielt werden, d. h., ob die Carbide in dem mit Vanadium versetzten Eisen irgendwie verschieden sind von denen des unbehandelten Gußeisens.

Für die Versuche wurde ein Eisen verwendet, dessen gesamter Kohlenstoff in gebundener Form enthalten war. Dem geschmolzenen Metall wurden wechselnde Mengen eines 45%igen Ferrovanadiums zugesetzt. Die erhaltenen Proben zeigten, daß man eine Reihe von Legierungen erhielt, die, abgesehen vom steigenden Vanadiumgehalt, sonst ganz gleich zusammengesetzt waren. Unter dem Mikroskop zeigte sich bei allen diesen Eisen, die den normalen Bruch von weißem Gußeisen aufwiesen, die gewöhnliche Cementitperlstruktur des weißen Eisens. Da die Härte am geeignetsten erschien, um festzustellen, ob Vanadium einen Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften ausgeübt hat, wurden die Proben der Brinellschen Probe und der Untersuchung mit dem Skleroskop unterworfen.

Die Resultate zeigen, daß das Vanadium keinen ausgesprochenen Einfluß hier zeigte, und es wurde daher angenommen, daß der vom Vanadium möglicherweise ausgeübte Einfluß ein direkter war. Um nun die Art dieses Einflusses zu ermitteln, war es

notwendig, festzustellen, in welcher Form das Vanadium in der Legierung enthalten war. Wird Vanadium zu reinem Eisen zugesetzt, so legiert es sich in jedem Verhältnis, und interessante Versuche von Vogel und Tamman führten zur Aufstellung eines Gleichgewichtsdiagrammes. Fügt man Vanadium einem an Kohlenstoff gesättigten Stahl zu, dann sieht man, daß oberhalb des perlitischen Umwandlungspunktes das Vanadium in fester Lösung enthalten ist. Man sollte glauben, daß es so bleibt, nach der Umwandlung des Hardenits in Perlit, doch ist es noch nicht erwiesen, daß das Vanadium als Bestandteil des perlitischen Carbids unterschieden vom perlitischen Ferrit enthalten ist. Die Legierungen, die untersucht wurden, waren übersättigt, es wurde daher untersucht, welche Vanadiummengen mit dem Cementit verschieden aus der festen Lösung auskristallisierten. Vor der elektrolytischen Abscheidung wurden die Proben unmittelbar unterhalb des Haltepunktes abgekühlt. Die feste Lösung wurde in verd. Salzsäure gelöst, während das Cementitcarbid ungelöst blieb. Der Vortr. hatte angenommen, daß die Vanadiumverbindung der festen Lösung ungelöst bleiben würde, aber es zeigte sich, daß dies nicht der Fall ist, denn in den Salzsäurelösungen wurde etwas Vanadium gefunden. Die Proben wurden 48 Stunden stehen gelassen, die erhaltenen Cementitcarbide zeigten folgende Zusammensetzung:

Numer	Kohlenstoff %	Vanadium %	Silicium %
V	6,59	0,000	0,58
V ₁	6,54	0,414	0,26
V ₂	6,54	0,66	0,32
V ₃	6,53	0,81	0,31
V ₄	6,54	1,25	0,31

Die Hauptmenge des Vanadiums kristallisierte mit dem Zementitcarbid und wahrscheinlich in chemischer Verbindung aus. Der Vortr. hatte gezeigt, daß mit wechselndem Siliciumgehalt eines Eisens der Siliciumgehalt des Carbids sich ändert, und daß dieser Siliciumgehalt die Widerstandsfähigkeit eines solchen Carbids gegen hohe Temperaturen bedingt. Es ist interessant, daß das Vanadium nicht nur mit dem Carbid auskristallisiert, sondern daß es auch den Siliciumgehalt des Carbids beeinflusst. Dies ist möglicherweise eine Art, in der sich das Vanadium bemerkbar macht. Der Kohlenstoffgehalt dieser Legierungen betrug annähernd 2,9%, bei der Berechnung findet man, daß ungefähr 34,5% der Legierung aus Carbid besteht. Das Silicium, das nicht im Carbid enthalten war, fand sich vollständig in der Salzsäure gelöst, und das Silicium in der Lösung von V₃ zeigt deutlich, daß das Auskristallisieren des Siliciums mit dem Carbid durch den Vanadiumgehalt verhindert war. Wenn die Versuche auch ziemlich roh sind, so werfen sie doch ein Licht auf die Anordnung der Elemente in diesen Substanzen.

Es sollte nun durch Wärmebehandlung genau bestimmt werden, in wieweit die Beständigkeit des Carbids durch die infolge des Zusatzes veränderte Zusammensetzung beeinflusst wird. Es wurden daher Stäbe einer jeden Probe eine Stunde lang bei bestimmten Temperaturen in einer Clinch-Jonesmuffel erhitzt und sodann abgeschreckt. Die Stäbe wurden alle bei gleicher Temperatur in die Muffel

gebracht, und diese während der angegebenen Zeit auf der Temperatur erhalten, wobei nur Schwankungen von $-$ oder $+5^{\circ}$ auftraten. Vor der Behandlung hatten alle Proben die gleiche Struktur, sie bestanden aus Zementit und Perlit. Beim ersten Versuch wurde eine Stunde lang auf 800° erhitzt und dann rasch abgekühlt. Es wurden dann Dünnschliffe hergestellt und mit verd. Salpetersäure angeätzt. Es zeigte sich nur ein sehr geringer Unterschied in der Struktur. Bei der zweiten Versuchsreihe wurde eine Stunde lang auf 960° erhitzt und rasch abgekühlt. Bei Probe V ist fast das ganze freie Carbid verschwunden, und nur einzelne Stücke sind noch sichtbar. Bei V_1 scheinen außer dem Verschwinden des freien Carbids noch kleine Veränderungen stattgefunden zu haben, infolge des Lösungsvermögens der festen Lösung mit der steigenden Temperatur. Es wurden einige Körnchen Temperkohle gefunden. Dasselbe zeigte sich bei V_2 . Die Struktur von V_3 zeigte keine Spur einer Carbidaufnahme, das gesamte nicht in der Lösung befindliche Carbid war als Zementit vorhanden. V_4 zeigte dieselben Erscheinungen wie V_3 . Endlich wurde eine Stunde lang bei 1040° erwärmt. Die Mikrophotographien nach dieser Behandlung zeigen, daß bei V, welches kein Vanadium enthält, die Gesamtmenge des freien Carbids verschwunden ist unter Auftreten beträchtlicher Mengen von Temperkohle, während die Grundsubstanz die typische Martensitstruktur zeigt, die charakteristisch ist für die unter diesen Bedingungen abgeschreckte feste Lösung. Die Probe V_1 , die nur $0,13\%$ Vanadium enthielt, zeigte noch etwas freien Zementitcarbid neben einer beträchtlichen Menge von freiem Kohlenstoff. Probe V_2 zeigte eine ähnliche Struktur mit etwas mehr freiem Zementitcarbid. Interessant ist die Mikrostruktur von V_3 . Diese Probe enthielt $0,45\%$ Vanadium und diese erklärt wohl die Beständigkeit des Zementitcarbids, das den größten Teil der Mikrophotographie bedeckt. Bei V_4 zeigte es sich, daß das gesamte Zementitcarbid, das nicht in der festen Lösung wieder gelöst war, unversehrt geblieben ist, selbst nach einstündigem Erhitzen auf 1040° . Die Ergebnisse der Versuche können also dahin zusammengefaßt werden, daß ein Zusatz von Vanadium einen bestimmten Einfluß auf die physikalischen Eigenschaften des Gußeisens ausübt. Dieser Einfluß besteht hauptsächlich darin, daß der Kohlenstoff in gebundener Form erhalten wird. Die beständigen Carbide unterscheiden sich physikalisch nicht merklich von dem normalen Carbid des Gußeisens. Doch wird das Carbid beständiger durch viel Vanadium.

In der Diskussion bemerkt Herr Kent Smith, daß die vom Vortr. angegebenen Zahlen mit den von ihm gegebenen nicht ganz übereinstimmen, doch mochte er hierauf nicht des näheren eingehen, da er sich in der letzten Zeit nur wenig mit Vanadiumstählen beschäftigt hat. Seiner Ansicht nach übt Vanadium einen sehr günstigen Erfolg auf Stahl aus. Es hilft sicher indirekt zur leichten Abscheidung von Sauerstoff und Stickstoff, so daß der Stahl automatisch in die besten Behandlungsbedingungen gebracht wird. Der Ferrit des Vanadiumstahls ist viel widerstandsfähiger gegen Abnutzung, seiner Ansicht nach wohl infolge des Umstandes, daß der Ferrit nicht gelöst ist. Er hat

ferner beobachtet, daß Vanadiumferrit dem Durchgang des Carbids sehr Widerstand leistet, so daß es die Tendenz zeigt, Stahl von stark sorbitischer Natur zu erzeugen. Vor einigen Jahren noch wurde Vanadiumstahl für schlecht gehalten, aber seine Verwendung ist gestiegen, und in den Vereinigten Staaten wird heute jährlich Vanadiumstahl im Werte von ca. 5 Mill. Mark verbraucht. Die Versuche haben gezeigt, daß ein gut behandelter Vanadiumstahl viele Vorteile zeigt. Die gewöhnlichen dynamischen Eigenschaften sind bemerkenswert, der Stahl wird sehr widerstandsfähig. Wenn Hatfield meint, daß ein gut hergestelltes Eisen keinen Sauerstoff enthalten soll, so kann er dem nicht beistimmen. Nach seinen Beobachtungen schützt hier Vanadium, nimmt man zwei Stücke des gleichen Eisens, von denen das eine dann mit Vanadium versetzt wird, das andere unbehandelt bleibt, dann wird man in der Schlacke Unterschiede bemerken. Der wirtschaftliche Vorteil der Verwendung von Vanadium liegt darin, daß der Stahl sich weniger abnutzt und weniger porös wird, was für die Herstellung von Feinguß von Bedeutung ist. Prof. McWilliam kann die Resultate von Hatfield bestätigen. Dr. Stedant betont, daß Vanadium sehr teuer ist, und es besser wäre, durch andere Zusätze zu wirken. Ridsdale meint, daß man ohne Zusatz von Vanadium gute Resultate erhalten kann durch Verwendung einer guten Mischung. Es sind ja in dieser Richtung zahlreiche Versuche gemacht worden, und er selbst hat vielfach die Anwendung von Chrom untersucht, mit gutem Erfolg.

(Schluß folgt.)

Zentralverein für die Zuckerrübenindustrie Österreichs. Am 26./6. fand in Salzburg die diesjährige Generalversammlung statt. Nach Verlesung des Geschäftsberichtes erstattete der Präsident, Dr. Heinrich Frieß ein allgemeines Referat über die Lage der Industrie. Hierauf hielt der Direktor der chemisch-technischen Fabrikstation des Zentralvereins, Regierungsrat Strohmayer, einen Vortrag „Über die Bedeutung des Versuchswesens“, worauf der Generalsekretär Dr. Mikusch „Über die Ausbreitung des Saccharinverkehrs und dessen Bekämpfung“ sprach. N. [K. 579.]

Patentanmeldungen.

Klasse: Reichsanzeiger vom 10./7. 1911.

- 6c. H. 52 114. Glycyrrhizinfreies, säurelösliches Schaummittel aus der **Süßholzwurzel** (*Radix liquiritiae*). Dr. Hofmann & Co. m. b. H., Lüdendeseid. 19./10. 1910.
- 12d. M. 40 840. Rohr- oder **Sackfilter** aus Kollodium und ähnlichen empfindlichen Membranen aus ursprünglich gallertartiger Masse. J. Malfitano, Paris. 30./3. 1910.
- 12d. R. 31 060. Von unten spülbares Sandfilter mit Scheidewänden. J. G. Richert, Stockholm 16./6. 1910.
- 12m. R. 29 912. Technisch reines, amorphes **Bariumhydrat**. Ch. Rollin u. The Hedworth Barium Co. Ltd., Newcastle-on-Tyne, Engl. 5./6. 1909.
- 12o. A. 18 999. Alkalitartratlsgg. aus **Calciumtartrat** enthaltendem Rohmaterial. F. Alefeld, Darmstadt. 15./6. 1910.