

Zeitschrift für angewandte Chemie

Seite 281 – 288

Aufsatzteil

16. Mai 1913

Eine neue, rasche Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes in Eisen und Eisenlegierungen.

Von Dr. ERNST SZÁSZ, Diósgyör-Eisenwerk, Ungarn.

(Einsatz, 8.8. 1918.)

Ich war vor die Aufgabe gestellt, eine Methode ausfindig zu machen, die es ermöglichte, den Kohlenstoffgehalt von gewöhnlichem als auch legiertem Stahl in möglichst kurzer Zeit, mit möglichst großer Genauigkeit zu bestimmen, so daß die Resultate zur Regulierung des Kohlenstoffgehaltes einer im Gange befindlichen Charge rascher abgegeben werden können. Für diesen Zweck konnte nur die direkte, trockene Verbrennung in Sauerstoff in Frage kommen, da, wie ja bekannt, es möglich ist, 1 g Stahlspäne bei $1100-1200^\circ$ in 1-2 Minuten vollkommen zu verbrennen. Dieser Weg wird ja auch heute für besagten Zweck vielfach gewählt, wobei die gebildete Kohlensäure entweder in Natriumkalk aufgefangen und gewogen oder in Barytwasser absorbiert wird, dessen Überschuß man mit Säure zurücktitriert. Bei der gravimetrischen Arbeitsweise bedingt die eintretende Erhitzung der Absorptionsröhren ein Zuwarten von 15-20 Minuten nach deren Abschaltung, bevor man — wenn man richtige Resultate erlangen will — zur Wägung schreiten kann; von der erwähnten Titration aber ist es bekannt, daß sie an Zuverlässigkeit schon bei Tageslicht zu wünschen übrig läßt, bei künstlicher Beleuchtung aber noch bedeutend unverlässlicher wird. Der eine Weg war mithin zu langsam, der andere unzulänglich. Es blieb demnach noch als dritte Möglichkeit die gasvolumetrische Bestimmung, und auf diesem Wege ist es mir gelungen, die Aufgabe zu lösen.

Für die gasometrische Bestimmung mußte natürlich in erster Reihe danach gebracht werden, die bisher übliche Arbeitsweise im durchfließenden Sauerstoffstrom so abzuändern, daß der Verbrauch an überschüssigem Sauerstoff bedeutend herabgesetzt werde, da man sonst zu einer Gasbürette von so großen Dimensionen hätte greifen müssen, daß eine Handlichkeit von vornherein ausgeschlossen gewesen wäre. Eine zweite natürliche Forderung war die Beschränkung des Verbrennungsapparates auf möglichste Mindestmaße. Dasselbe galt selbstredend auch von den Gasableitungen.

Die Herabsetzung des Volumens an überschüssigem Sauerstoff gelang auf Grund folgender Überlegung: Es ist bekannt, daß beim Erhitzen von Stahl im Sauerstoffstrom ein Punkt eintritt, bei welchem eine heftige Sauerstoffabsorption einsetzt. In der Waschflasche vor dem Rohre geht ein außerordentlich rascher, in jener hinter dem Verbrennungsrohre ein äußerst schwacher Gasstrom hindurch. Man bezeichnet diese Erscheinung häufig als die „Saugperiode“. Nach Ablauf derselben streicht der Gasstrom vor und hinter dem Rohre wieder mit gleicher Geschwindigkeit durch die Waschgefäße. Wenn man nun das Verbrennungsrohr in der Kälte mit Sauerstoff anfüllt und die Gasabfuhrstelle sperrt, hierauf das Rohr bis zur Temperatur der Saugperiode erhitzt, dann aber die Gasabfuhrstelle wieder öffnet und mit dem entsprechend langsam Durchsaugen von Sauerstoff beginnt, so muß dieser — so weit er eben nicht zur Bildung von Kohlensäure dient — in seiner ganzen zugeführten Menge zunächst an das Eisen gebunden werden, bis letzteres

vollkommen zu Oxyd verwandelt ist. Der dann nachfolgende Sauerstoff dient nurmehr zur Ausspülung der gebildeten Kohlensäure aus dem Rohre und muß, je geringer der Rohrinhalt, desto geringer bemessbar sein. Hierbei hat man noch Sorge zu tragen, daß die während des Aufheizens sich ausdehnende Gasfüllung des Rohres, die ja meist schon vor der Saugperiode Kohlensäure enthält¹⁾ nicht in den vorgeschalteten Natronkalkturm gelangt. Dies erreicht man leicht durch eine (mit Schwefelsäure gefüllte) Rückschlagvorrichtung.

Der Forderung nach einem Verbrennungsapparat mit möglichst geringen Innendimensionen ist durch eine Konstruktion entsprochen worden, die in Figur 1 in ca. $\frac{1}{3}$ natürlicher Größe dargestellt ist. A und B sind Platinrohre aus einem Stück gezogen. In A befindet sich das Schiffchen K, mit einem dünnen Schamotteplättchen lose abgedeckt. Letzteres dient zum Auffangen der bei der sehr heftigen Verbrennung empor spritzenden Teilchen der Reaktionsmasse. H ist eine Sicherheitsfalle aus Platin, für den Fall, daß einmal ein Schiffchen anbacken sollte. Sie ist

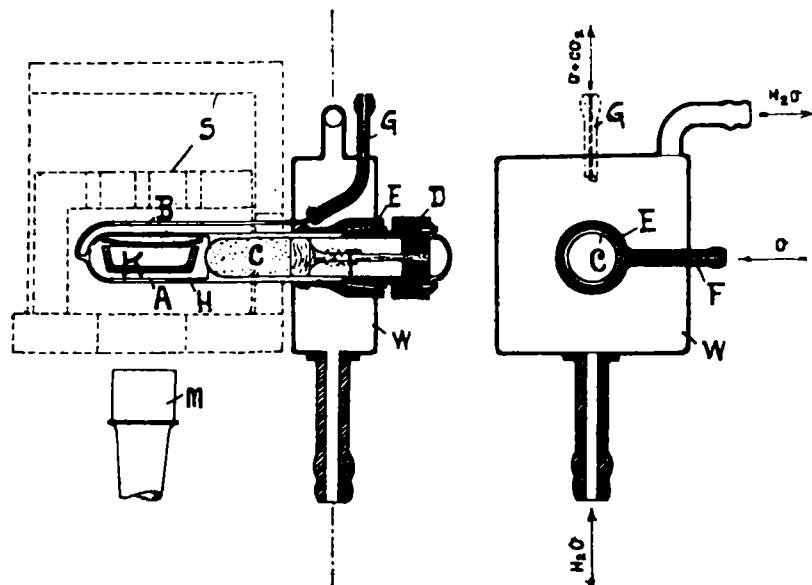


Fig. 1.

dann samt Schiffchen unschwer herauszuziehen und mit Flüssigkohle und Salzsäure zu reinigen. Das Platinrohr A ist innerhalb des Wasserkühlers W an den Stutzen E angeschweißt; die Zufuhr von Sauerstoff findet durch Rohr F, die Ableitung der Verbrennungsgase durch Rohr G statt. Der Verschluß des Apparates erfolgt durch den Stopfen D, der mittels Schliff in E paßt. W, E, D, G und F sind aus Nickel. D geht in das einseitig geschlossene Nickellrohr C über, das außen mit einem dünnen Platinmantel überzogen, innen durch eingestampfte Tonerde und hermetischen Verschluß gegen Wärmeausstrahlung und Luftzutritt geschützt ist. Durch den hineinragenden Stopfen einerseits, durch Verengung der Innenlichte des Ableitungsröhres B (auf 1,5 mm) andererseits, ist der ganze Fassungsraum des Apparates nur ebenso groß, als zur Aufnahme des Schiffchens und für die Gaszu- und -ableitungen gerade erforderlich ist. Er beträgt 30—32 ccm.

¹⁾ Bauer-Deiss, „Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl“, S. 124, Fußanmerkung.

Bei Anwendung dieses Apparates und Befolgung des oben geschilderten Arbeitsprinzipes genügt eine Gasbürette von 150 ccm Kugelinhalt und 50 ccm Skalenteilung vollkommen, um alle gebildete Kohlensäure zur Messung zu bringen.

Bevor ich nun zur Beschreibung des zusammengestellten Apparates und dessen Handhabung übergehe, möchte ich hier zwei Punkte erwähnen, über deren einen die Ansichten geteilt zu sein scheinen, während dem anderen, der Literatur nach zu urteilen, keine Aufmerksamkeit geschenkt wird.

Der erste betrifft die Bildung von Kohlenmonoxyd bei der Verbrennung von Eisensorten, mithin die Notwendigkeit des Überleitens der Verbrennungsprodukte über Sauerstoff ab gegen die Substanzen. Die Unerlässlichkeit dieser Maßnahme ist wohl von vielen Seiten betont worden²⁾, wird aber auch von vielen anderen Seiten stillschweigend übergangen. Meine eigenen diesbezüglich angestellten Versuche überzeugten mich, daß man die abziehenden Verbrennungsprodukte unbedingt über glühendes Kupferoxyd leiten soll. Zahlenmäßige Angaben zu dieser Frage wurden von anderer Seite hinreichend geliefert, so daß ich von solchen hier absehen kann.

deren zweites aber mit Kupferoxyd beschickt ist⁴⁾ zur Überführung des Kohlenmonoxydgehaltes der Verbrennungsprodukte in Kohlensäure.

Der zusammengestellte Apparat ist in Fig. 2 schematisch dargestellt und aus der Photographie (S. 284) näher zu ersehen. Die oben beschriebene Verbrennungsvorrichtung ist hier mit P bezeichnet. Sie ist von einem doppelten Gewölbe aus feuerfester Masse S umgeben. (Siehe auch Fig. 1.) Das innere Gewölbe trägt, zum Abzug der Feuergase, mehrere Löcher. Die Erhitzung nehme ich mit einem größeren Mékerbrenner M vor, der mit Blaugas und Druckluft gespeist und mit seiner Mündung auf etwa 1,5 cm Abstand vom Platinrohr in das Wärmeschutzwölb eingeschoben wird. Auf diese Weise ist es leicht, im Verbrennungsrohr nach 1—1,25 Minuten die Temperatur von 1000° nach Ablauf einer weiteren Minute aber 1150—1200° zu erreichen, und eine solch rasche Erhitzung ist für diese Art der Verbrennung auch Bedingung⁵⁾.

Natürlich läßt sich anstatt des Mékergebläsebrenners auch irgend eine andere genügend kräftige Wärmequelle verwenden, und es soll auch versucht werden, hierfür einen überschiebbaren elektrischen Ofen anzubringen.

Der Sauerstoff tritt durch das Quarzrohr K₁, den Natronkalkturm T und die mit konz. Schwefelsäure gefüllte Rückschlag-

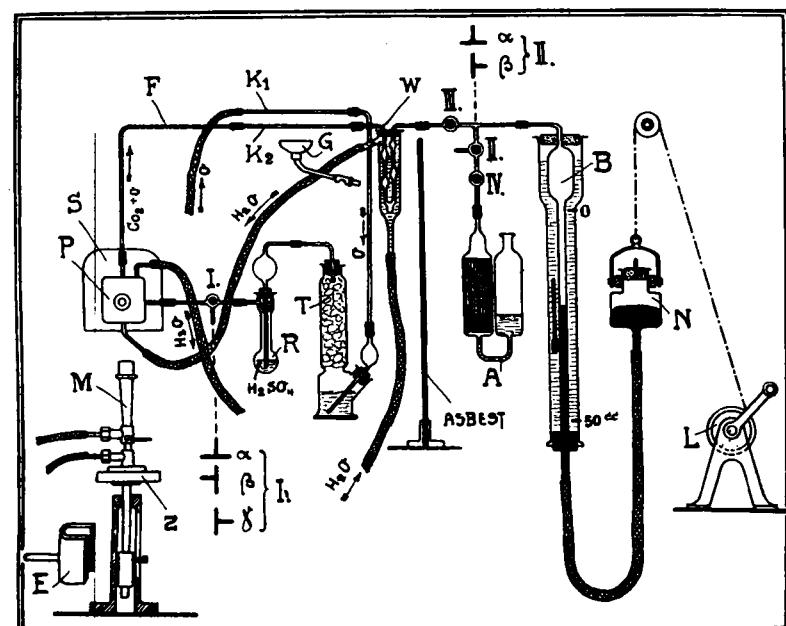


Fig. 2.

Den zweiten Punkt, auf den ich hier hinweisen will, bildet die Tatsache, daß der in Stahlflaschen bezogene Sauerstoff — und solcher wird heute doch fast allgemein verwendet — häufig recht erhebliche Mengen von Kohlenmonoxyd enthält. So z. B. habe ich mit einem solchen Sauerstoff den Gang einer organischen Elementaranalyse viermal „blind“ durchgeführt. Im Verlaufe von zwei Stunden mögen etwa 2—3 l Sauerstoff das Rohr durchflossen haben. Er war, wie üblich, über Lauge, Natronkalk und konz. Schwefelsäure geleitet worden. Die Zunahme der Natronkalkrohre schwankte bei den vier Versuchen zwischen 6—7 mg (!). Als dann der Sauerstoff vor Eintritt in den Natronkalkturm über glühendes Platin geleitet, also sein Gehalt an Kohlenmonoxyd in Kohlensäure verwandelt und absorbiert wurde, hörte bei den weiteren blinden Versuchen die Gewichtszunahme auf³⁾.

Nach alledem halte ich es daher für angezeigt, der vollen Sicherheit wegen, die kleine Einrichtung von zwei Quarzröhrchen nicht zu scheuen, deren erstes Kupferoxyd oder Platin enthält und zur Reinigung des Sauerstoffs dient,

in den Verbrennungsgasen befindlichen Schwefeldioxyds und braucht lange keine Erneuerung. Aus dem Wasserkühler treten die Verbrennungsgase in die mit Quecksilber gefüllte Gasmeßbürette B, in die man zeitweilig durch den Dreieckshahn II einige Tröpfchen (nicht zu viel!) Wasser einsaugt⁶⁾. Die Bürette befindet sich in einem Wassermantel⁷⁾, und ein Thermometer ist an ihr befestigt. Die Kohlensäureabsorption erfolgt in dem mit starker Kalilauge angefüllten Orsatrohr A. Der Gang des Kühlwassers ist aus der Zeichnung zu entnehmen. Es wird schließlich unter den Arbeitstisch abgeführt und dient noch zur Speisung des dort aufgestellten Gasometers.

Das Gasometer muß einen Sauerstoffstrom von konstantem und geringem Druck liefern, eine Anforderung, der die üblichen Gasometer nicht entsprechen. Ich habe darum ein neues konstruiert, das in Fig. 3 schematisch wiedergegeben und daraus leicht verständlich ist. Ein der Höhe nach verstellbares Überlaufgefäß gestattet, Gas unter verschiedenen, immer konstant bleibenden Überdrücken (ja sogar auch ohne jeden Überdruck) zu entnehmen. Auch kann unter Weglassung des Überlaufgefäßes das Gasometer

⁴⁾ Nicht Platin, das bei zeitweiligem Sauerstoffmangel wirkungslos ist.

⁵⁾ Blair, Stahl u. Eisen 1909, 800.

⁶⁾ Hierzu wische man den Hahn von Vaselin rein.

⁷⁾ Am besten mit verd. Salicylsäurelösung gefüllt. (Vermeidung von Schimmelbildung.)

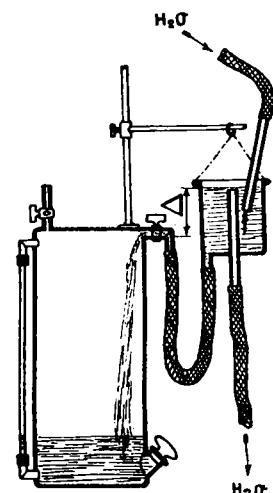


Fig. 3.

im Bedarfsfalle direkt an die Wasserleitung angeschlossen werden. Es ist nicht komplizierter wie jene der bisher üblichen Systeme, nur bedingt es eben ständigen Wasserzufluß, der jedoch in unserem Falle durch das abfließende Kühlwasser ohnehin gegeben ist. Es ist hier so viel Druck nötig, daß er den inneren Widerständen des Apparates ungefähr das Gleichgewicht hält. Diesen erreicht man, indem man das Überlaufgefäß — und zwar ein für allemal — so hoch einstellt, daß, wenn man Dreiweghahn I in Stellung γ bringt, durch die Schwefelsäure in R ein flotter Gasstrom durchgeht, der aber bei Umschaltung des Hahnes I in Stellung α und Herausziehen von Hahn III gerade zum Stocken kommt. Dies ist erfüllt, wenn der mit A bezeichnete Niveaunterschied etwa 10—12 cm beträgt.

Die Vorbereitung zur Arbeit besteht in dem Anfüllen des ganzen Systems mit Sauerstoff und braucht nur einmal des Tages vorgenommen zu werden. Man stellt das Kühlwasser an, entzündet das Gas am Flachbrenner G, bringt Hahn I in Stellung γ und öffnet beide Hähne am Gasometer, um das man sich dann, solange es noch Sauerstoff enthält, nicht mehr zu kümmern braucht. Man schiebt mittels Nickelrinne und Haken das Schiffchen mit dem Probegut in P ein, setzt das Schamotteplättchen mit einer langen Pinzette auf und schließt den Verbrennungsapparat⁸⁾. Etwa in der Bürette B befindliche Luft treibt man aus durch Heben des Niveaugefäßes N mittels der Winde L (die bekannte Konstruktion an Luanges Universalgasvolumenometer), wobei Hahn II in Stellung α steht. Sobald das Quecksilber in der Bürette oben angelangt ist, schaltet man Hahn II in Stellung β um. Indessen ist, bis einschließlich Rückschlaggefäß R, das System mit Sauerstoff angefüllt, von hier ab aber bis Hahn III noch mit Luft. Um auch diese durch Sauerstoff zu verdrängen, senkt man das Niveaugefäß N, daß das Quecksilber in demselben etwa in der halben Höhe der Bürettenkugel steht, bringt Hahn I in Stellung α , öffnet Hahn III, senkt dann N ständig, bis man 150—170 ccm Gas in der Bürette hat, und schließt Hahn III. Das Gemisch von Luft und Sauerstoff treibt man, wie vorhin angegeben, durch Hahn II wieder aus und hat dann mit diesem bei allen folgenden Analysen nichts mehr zu tun. Es sind dann nurmehr der Dreiweghahn I und die einfach gehörten Hähne III und IV zu betätigen.

Zur eigentlichen Arbeit stellt man den Druckluftbrenner M an, setzt ihn auf das hierfür bestimmte Tischchen Z, hebt dieses bis zur richtigen (ein für allemal ermittelten und mittels Anschlages fixierten) Höhe und erhält es in dieser durch Einschieben des Unterlagstückes E. Nun erhitzt man 1,5 Minuten, während welcher Zeit man den Barometerstand abliest und das Niveaugefäß mit dem Quecksilberspiegel etwa 6 cm unter den höchsten Punkt der Bürette einstellt. Nach Ablauf der 1,5 Minuten ist die Saugperiode sicher erreicht; man öffnet daher Hahn III und senkt das Niveaugefäß mit einer solchen Geschwindigkeit, daß man beim Verbrennen von Stahl oder Roheisen in 2 Minuten, beim Verbrennen von Legierungen aber in 3 Minuten mit dem Quecksilber in der Bürette ungefähr bei Teilstrich 50 anlangt⁹⁾. Dann schließt man sofort Hahn III, dreht Hahn I in Stellung β und entfernt den Brenner. Man stellt das Quecksilber in B und N auf gleiches Niveau, wobei man sich des breiten Quecksilberspiegels in N als Visierebene bedient, und liest ab. Zur Absorption der Kohlensäure treibt man dreimal in das Orsatrohr A über und liest neuerdings ab. Schließlich vermerkt man die Temperatur im Wassermantel der Gasbürette. Der Zahlen-tafel I entnimmt man den entsprechenden Wert, multipliziert ihn mit der Anzahl der gefundenen Kubikzentimeter

⁸⁾ Den Schliff schmiere man mit etwas Wasser oder, um es selten tun zu müssen, mit Chlorcalciumlösung.

⁹⁾ Dabei ist es nicht nötig, den Kurbelgriff der Winde ständig in der Hand zu halten. Es genügt, wenn man den Sauerstoffstrom in R beobachtet, und sobald derselbe abzuflauen beginnt, das Niveaugefäß bei zwei Minuten währendem Übersaugen um 3—4, bei drei Minuten währendem aber um 2—3 Zähne des Sperrrades tiefer stellt. Nur gegen Schluß werfe man die Sperrklinke zurück und nehme die Kurbel in die Hand. Der Gasstrom darf während des Übersaugens nicht zum Stocken kommen oder gar ein Zurücksteigen der Schwefelsäure im Rückschlaggefäß stattfinden.

Kohlensäure und erhält so den Kohlenstoffgehalt des Probegutes in Milligrammen.

Bei der nächsten Analyse benutzt man schon den in der Bürette übrig gebliebenen Sauerstoff zum Verdrängen der Luft aus dem Verbrennungsapparate. Hierzu stellt man, nachdem das nächste Schiffchen eingeschoben ist, das Niveaugefäß hoch und öffnet Hahn III, wodurch der Sauerstoff, umgekehrt wie bei der Verbrennung, den Platinapparat durchstreicht und durch Hahn I, der sich noch immer in Stellung β befindet, entweicht. Sobald das Quecksilber die Spitze der Bürette erreicht, schließt man Hahn III und dreht gleichzeitig Hahn I in Stellung α . Man kann nun sofort durch Unterstellung des Gebläsebrenners usw. im Gange der nächsten Analyse fortfahren.

Zahlentafel I [auszugsweise*])

$$1 \text{ ccm feuchte } \text{CO}_2 = \frac{1,9768}{(1 + at)} \cdot \frac{(b - w)}{760} \cdot \frac{3}{11} = \\ 0,000\,709\,378 \frac{(b - w)}{(1 + at)} = \frac{\text{Tabellenzahl}}{10\,000} \text{ mgC.}$$

Vom abgelesenen Barometerstand bei einer Raumtemperatur von 10—12, 13—20, 21—29, 30—35° sind in Abzug zu bringen 1 2 3 4 mm.

b mm (red.)	680	690	700	710	720	730	740	750	760	770	780
10°	4590	4659	4727	4796	4864	4932	5001	5069	5137	5206	5274
11°	4570	4638	4706	4774	4842	4911	4979	5047	5115	5183	5251
12°	4549	4617	4685	4753	4821	4888	4956	5025	5093	5160	5228
13°	4528	4596	4664	4731	4799	4867	4935	5002	5070	5138	5205
14°	4508	4575	4643	4710	4778	4845	4913	4980	5048	5115	5183
15°	4487	4554	4621	4688	4756	4823	4891	4957	5025	5092	5159
16°	4466	4533	4600	4667	4734	4801	4868	4935	5002	5069	5136
17°	4444	4511	4578	4645	4712	4778	4844	4911	4979	5045	5112
18°	4422	4489	4556	4622	4689	4755	4821	4889	4955	5021	5088
19°	4401	4467	4533	4600	4666	4732	4798	4865	4932	4998	5064
20°	4379	4445	4511	4577	4643	4709	4775	4842	4908	4974	5040
21°	4357	4423	4489	4554	4620	4686	4752	4818	4884	4950	5015
22°	4334	4400	4466	4531	4597	4662	4728	4793	4859	4925	4991
23°	4312	4377	4443	4508	4573	4639	4704	4770	4835	4900	4966
24°	4289	4354	4419	4484	4549	4615	4680	4745	4810	4876	4941
25°	4265	4330	4395	4460	4525	4590	4655	4720	4785	4850	4915
26°	4242	4307	4371	4436	4501	4566	4630	4695	4760	4825	4889
27°	4218	4282	4347	4411	4476	4541	4605	4670	4734	4799	4863
28°	4193	4258	4322	4387	4451	4515	4580	4644	4708	4773	4837
29°	4169	4233	4297	4361	4425	4489	4553	4618	4681	4746	4810
30°	4143	4207	4271	4335	4399	4463	4526	4591	4655	4719	4783
31°	4118	4182	4246	4309	4373	4437	4500	4564	4628	4692	4755
32°	4092	4156	4219	4283	4346	4410	4473	4537	4600	4664	4727
33°	4066	4129	4193	4256	4319	4382	4446	4509	4572	4636	4699
34°	4039	4102	4165	4228	4291	4354	4417	4480	4543	4606	4670
35°	4012	4075	4138	4201	4263	4326	4389	4452	4515	4578	4641

Der Zeitaufwand für eine Kohlenstoffbestimmung in Stahl oder Roheisen ergibt sich bei durchaus normaler, ohne jede Hast ausgeführter Arbeit wie folgt:

Einführen des Schiffchens und Verdrängung

der Luft durch Sauerstoff 1 Minute
Aufheizen 1,5 „
Übersaugen 2 Minuten
Albesungen und Kohlensäureabsorption . . . 4 Minuten
Zusammen 8,5 Minuten.

Die Einwage soll in der Regel betragen:

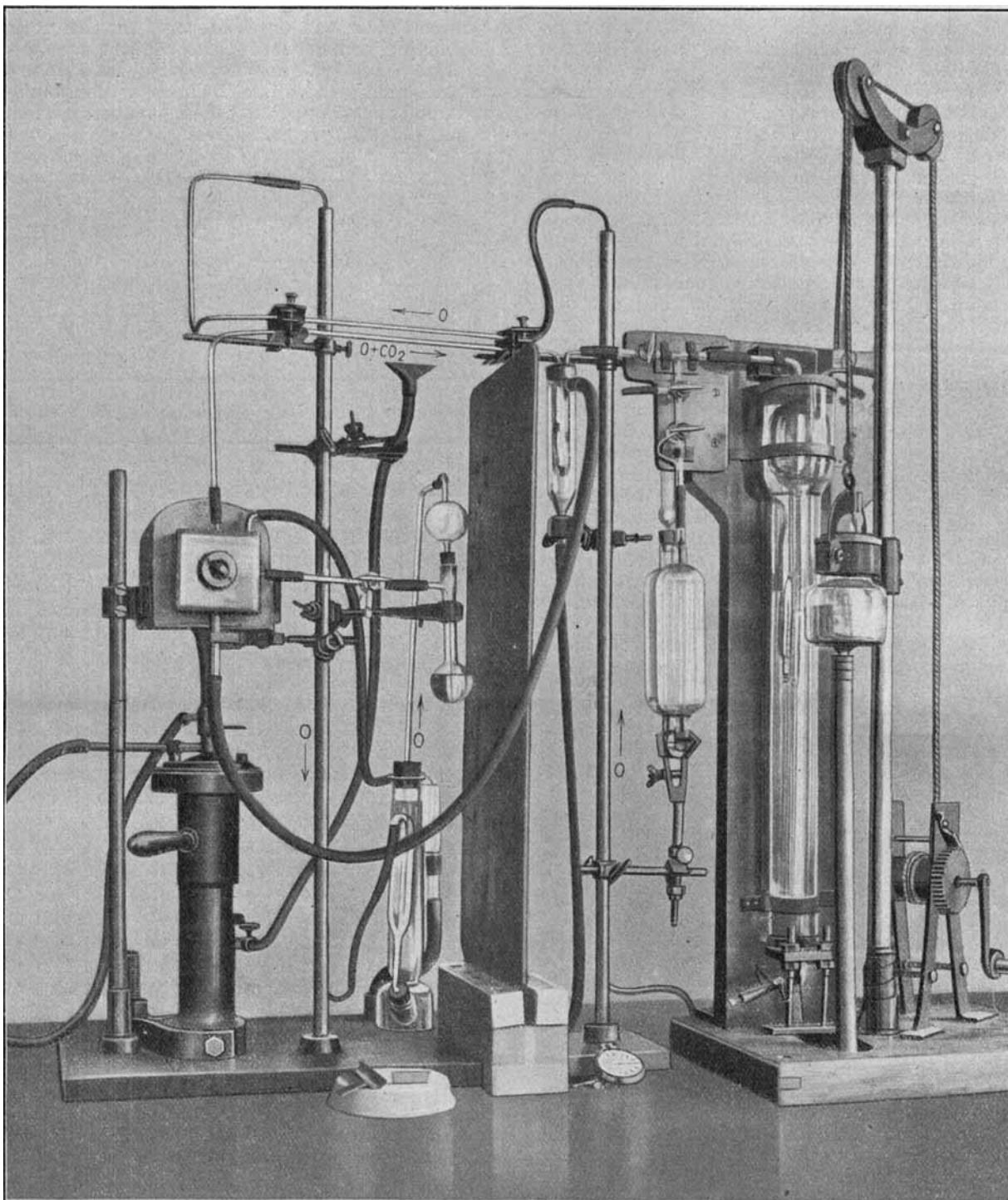
bei einem Kohlenstoffgehalt von 0—2% . . . 1 g,
bei einem Kohlenstoffgehalt von 2—4% . . . 0,5 g,
bei einem Kohlenstoffgehalt von 4—8% . . . 0,25 g.

*) Zur Vervollständigung des für die örtlichen Verhältnisse in Frage kommenden Teiles der Zahlentafel ermitte man (2 mmweise) die Zwischenwerte durch arithmet. Interpolation.

Ausnahmen von dieser Regel und deren Begründung sollen weiter unten zur Sprache kommen.

Der Sauerstoffverbrauch ist ein sehr geringer. 1 g Eisen bedarf zur Verbrennung theoretisch rund 300 ccm Sauerstoff von 0° und 760 mm. Dazu kommt der in der Bürette übrig bleibende Sauerstoff von Zimmertempe-

über, daß die Einrichtung immer einen erheblichen Wert an Altplatin repräsentiert, so wie jene großen Vorteile, die eine möglichst rasche Kohlenstoffbestimmung für den Betrieb mit sich bringt. Man denke z. B. an den Fall, daß es sich darum handelt, Abfälle von legiertem Stahl im Elektroofen umzuschmelzen.



ratur, d. i. etwa 160—180 ccm, so daß der gesamte Verbrauch für 1 g Einwage sich auf rund 500 ccm stellt; für geringere Einwagen entsprechend weniger.

Sowohl Vorrichtung als auch Arbeitsweise mögen der Beschreibung nach kompliziert erscheinen, und tatsächlich verlangt auch der Apparat bei seinem Aufbau eine gewisse Sorgfalt. Doch einmal zusammengestellt, ist das Arbeiten mit demselben so leicht und einfach, daß ich keine große Übertreibung begehe, wenn ich sage, diese Art der Kohlenstoffbestimmung sei kaum etwas komplizierter wie das Arbeiten mit dem gewohnten Orsatapparate. Auch sind die Anlagekosten gewiß ziemlich hoch, doch steht dem gegen-

Der Apparat kann, wenn nötig, wie er steht auch zur gravimetrischen Kohlenstoffbestimmung verwendet werden. Man hat nur das Quecksilber in der Bürette hoch zu stellen und an Hahn II (Stellung α) die Trocken- und Absorptionsgefäße und hinter diese einen Aspirator anzuschalten. Um die in der Capillare rechts von Hahn III möglicherweise gestaute kleine Menge Kohlensäure auch zur Wägung zu bringen, drehe man gegen Schluß der Arbeit Hahn II in Stellung β , sauge etwas Gas in die Bürette, schließe Hahn III und treibe dann den Büretteninhalt durch Hahn II (Stellung α) in die Absorptionsgefäße.

Auch für eine rasche gasvolumetrische oder gravime-

trische Bestimmung von Kohlensäure in Erzen u. dgl. eignet sich die Vorrichtung, falls neben der Kohlensäure keine organischen Bestandteile zugegen sind. Die Arbeitsweise ist ähnlich wie bei der Kohlenstoffbestimmung in Eisensorten.

R e s u l t a t e. In Zahlentafel II ist eine vergleichende Zusammenstellung der nach diesem neuen Verfahren, nach der Methode von Corleis¹⁰⁾ und nach der direkten, trockenen Verbrennung im Rohre gravimetrisch erhaltenen Resultate an verschiedenen Substanzen gegeben. Bei letzterer Methode sind unter Rubrik A jene Resultate verzeichnet, die sich beim Verbrennen mit Bleichromat, Wismutoxyd oder Kupferoxyd ergaben; unter Rubrik B jene, die beim Verbrennen der Substanz allein oder unter Zusatz von Eisenoxyd, Aluminiumoxyd, Quarzmehl usw. erhalten wurden.

A n E i n z e l h e i t e n sei dazu bemerkt:

ad 1, 2 und 3. Stahl und Roheisen. Man verbrenne die Substanz allein und nehme feine Späne. Ich verwende solche, die durch ein Sieb von 100 Maschen auf 1 qcm getrieben sind. Man breite sie gleichmäßig auf dem Boden des Schiffchens aus. Bei gar zu dicken Spänen läuft man Gefahr, durch zu starke lokale Wärmeentwicklung das Schiffchen durchzuschmelzen, und erhält auch leicht bei Stahl Resultate, die um 0,02–0,03% zu niedrig sind.

ad 4 und 5. Spiegeleisen und Ferromangan. Die in der Literatur ziemlich verbreitete Angabe, daß zur Verbrennung hochmanganhaltiger Legierungen oxydierende Zuschläge nötig sind, ist nicht zutreffend. Diese Substanzen dürfen nicht als schwer verbrennlich in dem Sinne des Wortes bezeichnet werden wie z. B. Ferrochrom, denn sie entzünden sich leicht im Sauerstoffstrom; doch bildet sich an ihrer Oberfläche rasch eine dichte Kruste, die dem Sauerstoff den weiteren Zutritt in das Innere verwehrt, dies gilt in um so höherem Maße, je höher der Mangangehalt ist¹¹⁾. Es genügt, diese Substanzen mit irgendeinem indifferenten Stoffe, der die Masse „offen hält“, durch Schütteln in einem Wägegläschchen gut zu mischen und so zu verbrennen. Ich verwende dazu ausgeglühte Tonerde, weil sich dann der Verbrennungsrückstand ziemlich leicht aus dem Schiff-

chen kratzen läßt, und dieses weiter verwendbar ist. Doch auch Eisenoxyd, feines Quarzmehl usw. tun den gleichen Dienst. Natürlich muß die Substanz um so feiner zerrieben sein, je höher ihr Mangangehalt ist; 80%iges Ferromangan also staubfein.

ad 6. Schnelldrehstahl in sehr feinen Spänen angewandt, gab bei der gasvolumetrischen Bestimmung immer zu niedrige Resultate. Nach Zerschlagen der gebrauchten Schiffchen beobachtete ich aber in der erstarrten Reaktionsmasse Hohlräume, woraus ich schloß, daß die Ursache der zu niedrigen Resultate in Gaseinschlüssen liegen müsse. Ich mischte daher die feinen Späne mit Tonerde, um ein „Offenhalten“ der schmelzenden Masse zu bewirken. Die Resultate besserten sich nur unbedeutend. Auch grobe Späne allein verbrannten, gaben zu geringe Werte. Erst als ich ziemlich grobe Späne mit Tonerde gemischt verbrannte¹²⁾, erhielt ich nacheinander die angeführten, richtigen Resultate. Versuche mit anderen Proben von Schnelldrehstahl hatten das gleiche Ergebnis. Man heize hier 2 Minuten lang auf und sauge 3 Minuten lang über.

ad 7 und 8. Ferrowolfram allein verbrannte, gibt infolge von Gaseinschlüssen ebenfalls etwas zu geringe Werte; es muß daher mit Tonerde oder dgl. gemischt verbrannt werden.

ad 9 und 10. Ferromolybdän läßt sich zwar ohne Zusatz vollständig verbrennen, doch hat es, allein verbrannt, die unangenehmen Eigenschaften, daß einerseits der geschmolzene Verbrennungsrückstand leicht über den Rand des Schiffchens kriecht, andererseits aber das entstehende Molybdäntrioxyd stark flüchtig ist und durch Wiederablagerung in den kälteren und verengten Teilen des Apparates zu Verstopfungen Anlaß geben kann. Beide Unannehmlichkeiten vermeidet man, wenn man das Ferromolybdän auf dem Boden des Schiffchens ausbreitet und mit frischausgeglühtem Magnesiumoxyd sorgsam überschichtet. Dieses saugt die schmelzende Masse auf und bindet das flüchtige Trioxyd. Um nun für diesen Zweck genügend Magnesiumoxyd in dem kleinen Schiffchen unterbringen zu können, nehme man nicht die voluminöse, reine „Magnesia usta“, sondern den zum Ofenbau gebräuchlichen, gewöhnlichen „sintergebrannten Magnesit“. Auch tut man

¹⁰⁾ Stahl u. Eisen 1894, 587. (Mit Glührohr gearbeitet.)

¹¹⁾ B r e a r l y and I b b o t s o n, „The Analysis of Steel-Works Materials“ (1902), 126.

¹²⁾ Die Verbrennung verläuft viel weniger heftig als bei Kohlenstoffstahl.

Zahlentafel II.

	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.	12.	13.	14.	15.
	Werkzeugstahl	Weißes Roh-eisen 0,81 % S	Graues Roh-eisen	Spiegel-eisen 14,0 % Mn	Ferro-mangan 78,7 % Mn	Schnell-drehstahl 17,7 % W 5,1 % Cr	Ferro-wolfram I 84,6 % W	Ferro-wolfram II 75,4 % W	Ferromolybdän I 79,2 % Mo 0,82 % S	Ferromolybdän II 90,5 % Mo	Ferro-vanadin 64,7 % V	Ferrotitan 81,8 % Ti	Ferro-chrom I 66,8 % Cr	Ferro-chrom II 67,8 % Cr	Ferro-chrom III 72,5 % Cr
Corleis' Leit-methode	1,43 1,42 1,42 1,42	2,51 2,51 2,45 2,45	3,54 3,46 3,46 3,46	5,07 5,03 5,08 5,08	6,88 6,85 6,87 6,87	0,62 0,61 0,61 0,61									
Im Rohr direkt trocken gravimetrisch.	A.	1,42 1,41 1,41	2,42 3,48 3,48			0,61 0,60						7,84 7,90	1,11 1,17 1,04 1,11 1,11	4,24 4,35 4,35 4,40 4,38	5,29 5,33
	B.	1,42 1,42 1,42 1,40 1,41 1,41	2,45 2,45 2,42 2,42 2,44 2,44	3,45 3,47 3,48 3,48	5,06	6,89 6,88 6,80	0,61 0,62 5,37	0,61 0,11	5,37 0,10 0,11	3,36 3,36	3,51 3,50				
Gasvolumetrisch trocken		1,41 1,42 1,42 1,42 1,42 1,43	2,42 2,52 2,49 2,49 2,46 2,46	3,46 3,48 3,48 4,94 3,50 4,92	4,97 4,94 4,91 6,84 4,94 5,00	6,83 6,85 6,84 0,62 6,86 4,92 5,00	0,62 0,61 0,62 0,63 0,62 0,62	0,63 0,62 0,63 5,39 0,62 0,62	5,31 5,38 5,39 0,12 5,34 0,11	0,11 0,12 0,12 3,33 0,11 3,28	3,30 3,33 3,36 3,44 3,28 3,51	3,47 3,43 3,36 3,44 3,28 3,51	8,07 7,79 7,90 7,75 7,75 7,75	1,11 1,07 1,09 1,14 1,14 1,14	4,31 4,37 4,35 4,31 4,31 5,22

gut daran, bei hohen Molybdängehalten sich, wenn möglich, mit einer Einwage von 0,5 g zu begnügen.

ad 11. Bei Ferrovanadium hat man nur mit der Gefahr des Überkriechens des geschmolzenen Rückstandes, doch mit keiner Flüchtigkeit desselben zu rechnen. Man verfahren also wie bei Ferromolybdän angegeben, kann aber das Magnesiumoxyd durch Tonerde oder sonst eine aufsaugende Substanz ersetzen.

ad 12. Ferrotitan kann ohne Zusatz verbrannt werden.

ad 13—15. Ferrochrom wird in Porzellanröhren immer unter Zusatz von Bleiverbindungen, Wismutoxyd oder Kupferoxyd verbrannt. Die beiden erstgenannten Mittel mußten wegen ihrer Flüchtigkeit und der damit verbundenen schädlichen Wirkung auf den Platinapparat von vornherein ausgeschaltet werden, und einige Versuche mit Kupferoxyd zeigten, daß auch dieses, bei der im Apparat herrschenden Temperatur, merklich flüchtig ist, weshalb ich von dessen weiterer Verwendung auch Abstand nahm. Nach mannigfältigen vergeblichen Versuchen¹³⁾ gelang es mir dann, das Ferrochrom glatt zu verbrennen, indem ich es mit dem gleichen Gewicht von Bariumchromat (selbst hergestellt) und dem doppelten Gewicht von feinen Stahlspänen bekannten Kohlenstoffgehaltes innig (!) mischte. Zwar kann man wegen des beschränkten Fassungsraumes des dickwandigen normalen Schiffchens bei dieser beträchtlichen Menge von Zusatzmaterialien nicht gut über eine Einwage von 0,4 g Ferrochrom hinausgehen, doch ist auch dabei die Genauigkeit eine genügende. Übrigens kann man in diesem Falle ohne Gefahr des Durchschmelzens dünnwandiger, mithin etwas größere Schiffchen nehmen, die dann eine Einwage von 0,5 g zulassen. Man heize hier 2 Minuten lang auf und sauge bei 0,25 g Einwage 3,5—4, bei 0,4 g Einwage 4,5—5 Minuten über. Es ist angezeigt, Ferrochromverbrennungen in dem Apparate dann vorzunehmen, wenn das feuerfeste Gewölbe von einer vorhergehenden Verbrennung (oder blinden Aufheizung) schon erwärmt ist.

Falls man sich mit der dabei erreichbaren verminderten Genauigkeit bescheiden will, kann man das Quecksilber durch Wasser, viel besser aber durch eine Lösung von 30 g Kochsalz in 100 ccm Wasser ersetzen, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Dampftension dieser Lösung um 15% geringer ist, als die jeweilige Tension des Wasserdampfes.

Schließlich sei noch bemerkt, daß auch andere Ausführungsformen der Apparatur möglich und auch in Aussicht genommen sind. Verfahren und Apparat sind in mehreren Kulturstaaten zum Patent angemeldet. [A. 67.]

Bestimmung von Polythionat neben Thiosulfat und freiem Schwefeldioxyd.

Von WALTHER FELD.

(Eingeg. 14./4. 1918.)

Die zunehmende Bedeutung meines Thionatverfahrens (Angew. Chem. 25, 705 [1912]) für die Reinigung von Kohlengasen, von Ammoniak und Schwefelwasserstoff und die Gewinnung von Ammoniumsulfat daraus ohne Verwendung von Schwefelsäure, macht es wünschenswert, genauen Einblick in die diesem Verfahren zugrunde liegenden Reaktionen zu gewinnen. Dazu gehört vor allen Dingen die genaue Kenntnis der Geschwindigkeit des Verlaufs der in Betracht kommenden Reaktionen. Während die von mir beschriebenen Analysenmethoden (Chem. Industr. 1898, 372 ff.; J. f. Gasbel. 1903, 561 ff.; Angew. Chem. 24, 290 ff. u. 1161 ff. [1911]) zur Feststellung der Reaktionsgeschwindigkeit von H_2S , NH_3 und $(NH_4)_2S$ auf Polythionate (S_2O_3 und S_4O_6) sehr genaue Resultate geben, bot die genaue Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit von SO_2 auf Thiosulfat unerwartete Schwierigkeiten.

Nach der in Angew. Chem. 24, 290 (1911) beschriebenen

¹³⁾ Blair, „Stahl und Eisen“ 1909, 800, gibt zwar an, daß Ferrochrom, gemischt mit nur dem gleichen Gewicht Stahl vollständig verbrennt, doch war ich nicht imstande, auf diese Art richtige Resultate zu erzielen.

Analysenmethode wird eine Lösung, welche SO_2 neben S_2O_3 und S_4O_6 enthält, wie folgt analysiert.

S_2O_3 und freies SO_2 werden durch Titration mit Jod bestimmt. Die dabei aus dem SO_2 entstehende frei Säure wird durch Ätznatron titriert. Die Hälfte des Verbrauchs an Ätznatron ergibt die für SO_2 verbrauchte Jodmenge. Diese von der Gesamtjodmenge abgezogen, ergibt als Rest das für S_2O_3 verbrauchte Jod. Beim Kochen der Lösung mit überschüssigem Quecksilberchlorid entsteht aus S_2O_3 und S_4O_6 ebenfalls freie Säure. Nach Abzug der dem SO_2 und dem S_2O_3 entsprechenden freien Säure bleibt die dem Gehalt von S_4O_6 entsprechende Menge an freier Säure.

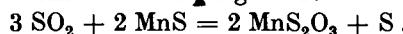
Dieses Verfahren gibt genaue und übereinstimmende Zahlen, wenn die Menge des zu bestimmenden freien SO_2 sehr gering ist. Wenn man indessen Lösungen mit ausgesprochen saurer SO_2 -Reaktion mit $HgCl_2$ kocht, so entweicht ein großer Teil des SO_2 , ehe die Oxydation beendet ist.

Es mußte deshalb ein Mittel gefunden werden, um freies SO_2 derart zu binden, daß dessen vollständige Überführung in Schwefelsäure durch Quecksilberchlorid möglich wird.

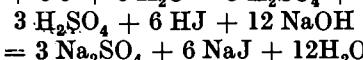
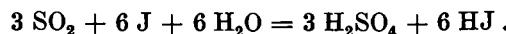
Nach vielen vergeblichen Versuchen fand ich folgendes einfache und äußerst genaue Verfahren.

Aus meinen Arbeiten über das Metallthionatverfahren (Angew. Chem. 24, 97 ff. [1911]) war mir bekannt, daß Mangan-, Eisen- und Zinksulfid durch SO_2 gelöst und teils in Thiosulfat, teils in Polythionat übergeführt werden. Zinksulfid schied für den vorliegenden Fall aus, wegen zu geringer Reaktionsfähigkeit. Auch Eisensulfid erwies sich als reaktionsträge. Dagegen ist Mangansulfid vorzüglich geeignet, um SO_2 und zwar nur in Form von S_2O_3 schnell und vollständig zu binden.

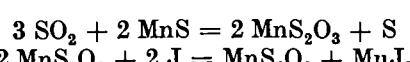
Der Reaktionsverlauf ist folgender:



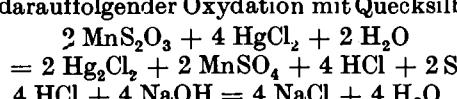
Bei kräftigem Umschütteln einer Lösung von SO_2 mit MnS tritt die Reaktion in der Kälte sofort und vollständig ein. Der Sicherheit halber läßt man unter häufigem Umschütteln etwa $\frac{1}{2}$ Stunde stehen. Während SO_2 mit Jod und Ätznatron nach folgenden Reaktionen titrimetrisch bestimmt wird:



geschieht dessen Bestimmung nach Bindung durch MnS wie folgt:



und nach darauffolgender Oxydation mit Quecksilberchlorid:

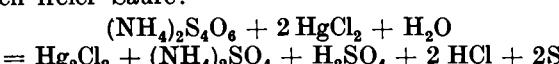


D. h. nach Bindung des SO_2 als S_2O_3 wird nur $\frac{1}{3}$ der vorher für freies SO_2 nötigen Jodmenge gebraucht, und bei Behandlung mit $HgCl_2$ entsteht nur $\frac{1}{3}$ derjenigen freien Säure, welche bei direkter Oxydation mit Jod entsteht.

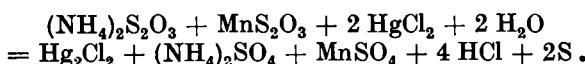
Um die Ausführung nicht zu komplizieren, muß man mit überschüssigem Mangansulfid arbeiten. Dabei wirkt ein Teil des überschüssigen MnS auf S_4O_6 wie folgt ein:



Dieser Umstand hat aber keinen Einfluß auf das Endergebnis, denn die aus 1 Mol. S_4O_6 entstehenden 2 Mol. S_2O_3 geben bei der Oxydation mit Quecksilberchlorid gleiche Mengen freier Säure:



und



Demnach ist der Analysengang für ein Gemisch aus SO_2 , S_2O_3 und S_4O_6 folgender:

$SO_2 + S_2O_3$ werden zunächst durch Jod titriert. Die entstandene freie Säure wird nach Zusatz von Chlorammonium, mit Ätznatron und Methylorange zurücktitriert. Die Hälfte des verbrauchten Ätznatrons ergibt die für SO_2 ver-