

Fehler vermeidet und sich so bewährt, daß sie hier die sonst übliche Schwefelbestimmung nach Carius ganz verdrängt hat. Im folgenden sei meine Methode kurz beschrieben.

Das die Substanz enthaltende Platinschiffchen — ein solches ist unbedingt einem Porzellanschiffchen vorzuziehen — befindet sich ungefähr in der Mitte eines Verbrennungsrohres von den üblichen Dimensionen. Das eine Ende des Rohres steht mittels Gummistopfen, Hahnrohr und Schlauch mit einem Sauerstoffbehälter in Verbindung, während das andere gerade ausgezogen und mit Hilfe eines gutpassenden Gummistopfens gasdicht mit einer ca. 5%ige Bromnatronlauge enthaltenden Vorlage verbunden ist, deren Form aus der nebenstehenden Skizze ersichtlich ist. Diese Anordnung verhindert, daß die gebildete Schwefelsäure mit dem Stopfen in Berührung kommt, während Schwefeldioxyd absorbiert und oxydiert werden kann, ohne daß ein Zurücksteigen der vorgelegten Flüssigkeit bei gelegentlich ungleichmäßigem Gang der Verbrennung befürchtet zu werden braucht.

Als Sauerstoffüberträger befindet sich in einer Entfernung von ca. 8 cm hinter dem Schiffchen eine Spirale aus feinem Platindrahtnetz von 12 cm Seitenlänge, die am Ende nach dem Schiffchen zu mit einer kleinen Haube aus Platindrahtnetz versehen ist. Letztere trägt zur Verteilung der Verbrennungsprodukte wesentlich bei. Es ist darauf zu achten, daß die Spirale gut an der Wandung des Rohres anliegt. Zwischen dieser Spirale und dem Schiffchen kann noch nach dem Vorschlage Dennstedts eine sog. Platinlocke Platz finden. Sie ist aber nicht unbedingt notwendig. Ebenfalls in einer Entfernung von ca. 8 cm befindet sich noch ein zweiter Kontaktkörper vor dem Schiffchen. Er besteht aus zusammengerollter dünner Platinfolie von ca. 4 cm Seitenlänge und leistet sehr gute Dienste, falls, wie es sich manchmal nicht vermeiden läßt, etwas Substanz oder Zersetzungsprodukte nach rückwärts destillieren sollten. Hierdurch wird auch eine sog. doppelte Sauerstoffzufuhr nach Dennstedt entbehrlich, die wenig handlich ist und zugleich ein sehr weites Verbrennungsrohr bedingt.

Als Kontaktkörper wird gewiß auch die Rehbeinsche Spirale gute Dienste tun, ebenso wie die bekannten Dennstedtschen Platinsterne vor und hinter dem Schiffchen Verwendung finden können. Diese haben außerdem den Vorzug eines geringen Platingewichtes, dürfen aber nicht zu kurz sein.

Ist das Verbrennungsrohr mit Sauerstoff gefüllt, so werden die beiden Platinkontakte, am zweckmäßigsten in einem Dennstedtschen Verbrennungsgestell durch Teclubrenner mit Spaltaufsatz auf dunkle Rotglut gebracht und dann die Verbrennung in flottem Tempo bei reichlicher Sauerstoffzufuhr ausgeführt. Nach Beendigung der Verbrennung muß das Rohr frei von allen öligen oder teerigen Rückständen sein, wird dagegen meist wasserhelle Tröpfchen der gebildeten Schwefelsäure aufweisen. Sollte im Laufe der Verbrennung die vorgelegte Bromlauge entfärbt worden sein, so kann sie nach Bedarf durch das Trichterrohr der Vorlage bequem nachgefüllt werden.

Das erkaltete und von der Vorlage gelöste Rohr wird samt Schiffchen und Spiralen sorgfältig mit heißem Wasser ausgespült, worauf die mit dem Inhalt der Vorlage in einem Becherglase vereinigten Waschwässer, nach Zusatz von Salzsäure und Verjagen des überschüssigen Broms durch Erhitzen in bekannter Weise weiter verarbeitet werden.

Sind sehr flüchtige Verbindungen zu analysieren, so kann man natürlich das Vergasen der Substanz außerhalb des Verbrennungsrohres in einem passenden Glasröhrchen in der üblichen Weise vornehmen.

Diese Methode empfiehlt sich durch ihre einfache Ausführung vor der eigentlichen Dennstedtschen mit Bleisuperoxydschiffchen in all den Fällen, wo es sich um Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen handelt und nicht besonders Wert darauf gelegt wird, in ein und derselben Substanzmenge Schwefel, Kohlenstoff und Wasserstoff zu bestimmen. Auch bei Verwendung der Bleisuperoxydschiffchen läßt sich ein Ausspülen des Rohres und der Vorrichtung zur doppelten Sauerstoffzuführung nicht umgehen, und zudem bietet die Behandlung der Bleisuperoxydschiffchen keine angenehme Aufgabe. Vor der Methode nach

Carius hat sie den großen Vorteil der schnelleren Ausführung und geringeren Gasverbrauches und bietet bei einigermaßen vorsichtigem Verbrennen auch volle Gewähr allen Schwefel in Schwefelsäure überzuführen, ohne daß Material- und Zeitverlust, wie er infolge Platzens der Bombenröhren nur allzu häufig eintritt, zu befürchten wäre.

Zum Schluß seien einige im hiesigen Institut ausgeführte, mir von Herrn Prof. Busch freundlichst zu Verfügung gestellte Analysen als Beleg für die Brauchbarkeit des Verfahrens mitgeteilt:

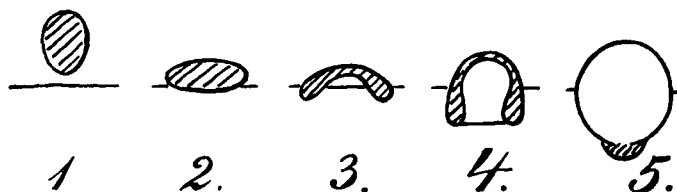
- I.  $C_3H_7ON_3S_3$ . — 0,1238 g Sbst. — 0,3495 g  $BaSO_4$ .  
Ber. 38,82% S. — Gef. 38,80% S.
- II.  $C_{15}H_{15}N_3S_3$ . — 0,2010 g Sbst. — 0,4210 g  $BaSO_4$ .  
Ber. 28,86% S. — Gef. 28,78% S.
- III.  $C_4H_7N_3S_3$ . — 0,1903 g Sbst. — 0,6773 g  $BaSO_4$ .  
Ber. 49,26% S. — Gef. 48,90% S.
- IV.  $C_{11}H_{15}O_2N_4S_3$ . — 0,1862 g Sbst. — 0,3908 g  $BaSO_4$ .  
Ber. 29,04% S. — Gef. 28,83% S.
- V.  $C_2H_5N_2S_2$ . — 0,1623 g Sbst. — 0,6186 g  $BaSO_4$ .  
Ber. 52,46% S. — Gef. 52,36% S. [A. 161.]

## Über die Bildung von Hohlkugeln beim Granulieren von Metallen.

Von Dr. ALBERT MOYE.

(Eingeg. 25./8. 1913.)

Die in dem Aufsätze von Dr. Albert Hempel in Nr. 67 (Angew. Chem. 26, I, 464 [1913]) geschilderte Beobachtung der Bildung hohler, wassergefüllter Metallkugeln beim Eingießen flüssiger Metalle in viel kaltes Wasser ist interessant genug, um zum Nachdenken über die Bildungsweise der Kugeln anzuregen. Es wird vielleicht niemals möglich sein, die Bildungsweise durch die Beobachtung aufzuklären, weil der Vorgang sich zu rasch vollzieht und



der Wasserdampf ihn verschleiert. Jedoch kann man sich wohl den Vorgang so denken, wie ihn die Bilder 1 bis 5 andeuten, und wie im folgenden näher beschrieben werden soll.

Bei dem Aufprallen auf die Oberfläche des Wassers plattet sich der flüssige Metalltropfen infolge des Widerstandes des Wassers zunächst zu einem ungefähr linsenähnlichen Körper ab (Bild 2). Der unter diesem glühenden Linsenkörper sofort gebildete Wasserdampf erreicht unter der Mitte des Körpers, wo die Hitzeabgabe am stärksten ist, die größte Spannung und wölbt durch deren Druck sofort die noch flüssige Metallmasse (Bild 3). Die sich wölbende Metallmasse aber erhält durch die Wärmeabgabe für die Wasserverdampfung eine dünne Erstarrungskruste, über welche nun der noch flüssige Hauptteil rings hinabfließt (Bild 4). Das hinabfließende Metall erzeugt auf der äußeren Oberfläche des Hohlkörpers durch die explosionsartige Wasserdampfbildung einen Druck von größerer Stärke als der den Hohlraum füllende Wasserdampf ausüben kann, denn der letztgenannte besitzt bereits die mit der Wärmezufuhr in dem nur durch Wasser abgeschlossenen Raume erreichbare Höchstspannung. Dadurch wird der Hohlkörper in seinem unteren beständig in der Richtung der senkrechten Achse sich verlängernden Teile rings zusammengebogen, bis ihn das letzte flüssige Metall in Gestalt eines Tropfens schließt (Bild 5). Durch diese Tropfenbildung aber wird ein wenig Wasser in den sich schließenden Hohlraum hineingerissen. Dort trennt es sich zunächst durch eine Dampfschicht von dem Metall (Leidenfrostsches Phänomen) und dehnt den Metalltropfen; gleich darauf wird nach gleichzeitiger Hitze- und Drucksteigerung, infolge des Erstarrens des Metalltropfens, durch das Verdampfen des eingeschlossenen Wassers die Explosion der Metallhohlkugel herbeigeführt.