

des ursprünglichen Farbentones festzustellen ist. Sobald diese aufhört, sind alle Farben der Melierungen umgewandelt und vereinheitlicht, und weitere Zufuhr von nicht mehr gebundenen Salzen oder Lösungen ist zwecklos oder vielmehr schädlich. Zur Vereinheitlichung der Farben von unterschiedlich getönten Altpapieren eignen sich verschiedene Salze bzw. ihre Lösungen, deren Wahl von Fall zu Fall davon abhängt, welche Reaktion die anzuwendenden neuen Farben aufweisen. Denn verraten diese beispielsweise saure Reaktion, können nur solche Salze oder Lösungen zur Anwendung gelangen, die fragliche Reaktion nur unwesentlich beeinflussen. So darf beispielsweise in derartigen Fällen Calciumoxyd oder -hydroxyd nicht angewendet werden, zumindest nicht in solcher Menge, daß dadurch neben der erzielten Farbenvereinheitlichung auch noch ungebundener Anteil des verwendeten Salzes vorhanden bleibt. Es können folgende Salze oder ihre Lösungen zur Anwendung gelangen: Calciumoxyd oder -hydroxyd, Dolomitoxyd oder -hydroxyd, Calciumchlorid, Calciumhypochlorit, Calciumbilsulfat, Sulfatablauge, Natriumsulfat, Natriumbisulfat, Natriumhydroxyd, Natriumcarbonat, Natriumsilicat, Natriumphosphat, Natriumhyposulfat, Natriumsulfat, Natriumbisulfat, Natriumhypochlorit, Gaswasser, Chromalaun, Eisensulfat, Eisenchlorid, Eisenacetat, Holzessig, Magnesiumchlorid, Magnesiumsulfat, Kainit, Hartsalz, Sylvinit, Bergkieserit, Kaliumpermanganat, Salzsäure, Schwefelsäure, Kalialaun, Kaliumcarbonat, Aluminiumsulfat, Aluminiumacetat. Diese Salze oder ihre Lösungen vermitteln allein für sich oder in unterschiedlichen Gemengen schon bei Anwendung recht geringer Mengen ziemlich Farbenvereinheitlichungen, deren jeweilige Abstufung lediglich davon abhängt, welche Salze oder welche Salzgemenge verwendet werden, und in welchen Mengen die Anwendung jeweils erfolgt. [A. 73.]

Zur Vermeidung von Fehlerquellen bei der volumetrischen Kohlenstoffbestimmung im Eisen und Stahl und deren Legierung.

(Eingeg. 16./8. 1917.)

An die Stahlwerke werden in bezug auf Leistungsfähigkeit und Qualität des Materials immer größere Anforderungen gestellt, denen man nur durch die neuesten Einrichtungen gerecht werden kann. Dies gilt auch für die chemischen Apparate, welche ein schnelles Einliefern von Analysen ermöglichen.

Durch Benutzung des nebenstehend abgebildeten Apparates ist die Möglichkeit gegeben, eine einwandfreie und genaue Kohlenstoffbestimmung innerhalb 5 Minuten auszuführen; die Kosten einer solchen Analyse stellen sich einschließlich Abnutzung der gesamten Apparatur auf rund 10 Pf. Durch diese schnelle Arbeitsweise ist man in der Lage, das Rohmaterial beständig auf seinen Kohlenstoffgehalt zu prüfen und vor dem Abstich auf die gewünschte Beschaffenheit zu bringen. Dieser Apparat ist für Stahlwerke, bei denen legierte Stähle mit genau begrenztem Kohlenstoffgehalt erschmolzen werden, besonders wichtig. Die geringen Anlagekosten werden durch die großen Vorteile, die diese Einrichtung in bezug auf Chargenbehandlung gewährt, reichlich aufgewogen. Der Apparat wird vielfach der Bequemlichkeit wegen direkt im Stahlwerk aufgestellt.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs beruht darauf, daß der Kohlenstoff des Eisens bei genügend hoher Temperatur im Sauerstoffstrom direkt zu Kohlensäure verbrannt und die dabei entstandene Kohlensäure nebst Sauerstoff in einem Gasapparat aufgefangen wird. Dann werden die Verbrennungsgase in ein Absorptionsgefäß geleitet, in welchem konzentrierte Kalilauge die Kohlensäure der Verbrennungsgase absorbiert. Aus der Abnahme des Volumens dieser Gase ergibt sich der sofort in Prozenten ablesbare Gehalt des Kohlenstoffs.

Zu diesen Verbrennungen werden elektrische oder mittels Gas- und Sauerstoff geheizte Öfen benutzt.

Die elektrischen Öfen haben sich jedoch am besten bewährt; sie sind, wenn sie mit gutem Heizkörper versehen sind, von langer Lebensdauer.

Man benutzt nun neuerdings auch Öfen mit Glühkörpern aus Siliciumcarbid. Diese Öfen halten eine sehr hohe Temperatur aus, und ein Überschreiten der üblichen Temperatur hat nicht direkt die Unbrauchbarkeit des Ofens zur Folge. Das Material ist äußerst hitzebeständig und zersetzt sich erst bei Temperaturen von 1700°.

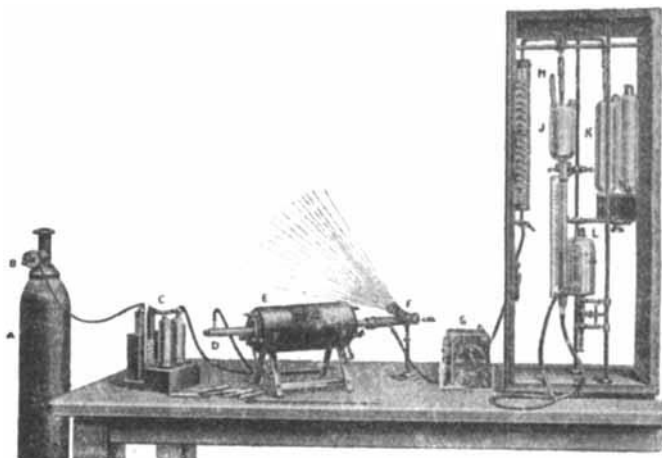
Man kann bei Verwendung von empfindlichen Öfen durch vorsichtiges Ausschalten des Widerstandes und Einhalten einer nicht zu hohen Temperatur die Lebensdauer bedeutend erhöhen.

Es ist hierbei wohl zu bedenken, daß keineswegs die Temperatur des Ofens allein maßgebend ist, sondern die Verbrennungswärme der Probe bringt an sich noch eine beträchtliche Temperatursteigerung hervor.

Wenn das Schiffchen mit Inhalt einmal glühend und genügend Sauerstoff zum Verbrennen vorhanden ist, so tritt die Verbrennung schon sehr schnell ein. Es ist notwendig, daß die äußere Wärmezufuhr und die Verbrennungswärme zusammen die zum Verbrennen der Probe erforderliche Temperatur ergibt. Je schneller die Probe verbrennt, um so größer wird die dadurch bewirkte lokale Temperatursteigerung sein, und umsoweniger braucht man den Ofen von außen zu heizen. Bei Verwendung von dicken Spänen kommt es sogar vor, daß die örtliche Wärmeentwicklung beim Verbrennen so stark ist, daß das Schiffchen an der Stelle, wo der Span liegt, durchschmolzen wird.

Über die Zusammenwirkung der äußeren und der lokalen Wärmeentwicklung kann man sich mittels Periskops orientieren. Außerdem gestattet dieses die Beobachtung der Verbrennung unter bedeutender Vergrößerung bei gleichzeitiger Bedienung des Apparates. Die Anwendung dieses optischen Periskops, D. R. P. (Angew. Chem. 28, I, 364 [1915]), ermöglicht ein viel sichereres Arbeiten, weil man immer genau sehen kann, ob die Verbrennung normal vor sich geht, und dadurch die Gewißheit erlangt, daß alle Kohlensäure übergetrieben ist. Die Periskope werden auf Wunsch so gebaut, daß die Beobachtung von beliebigen Richtungen aus vorgenommen werden kann.

Man kann außerdem durch Beobachtung im Periskop die Sauerstoffzufuhr so regulieren, daß ein Verspritzen des Inhaltes der Schiff-



chen gegen die Wandung des Porzellanrohres eingeschränkt wird. Hierdurch wird eine viel längere Brauchbarkeit der Porzellanrohre herbeigeführt.

Es ist zu empfehlen, nur unglasierte Rohre und Schiffchen zu diesen Verbrennungen zu verwenden, weil die glasierten Rohre sich zu leicht im Ofen oder die Schiffchen sich im Innern des Rohres festsetzen.

Das Porzellanrohr mit Schlauchansatz, D. R. G. M. (Angew. Chem. 28, I, 280 [1915]), hat sich außerordentlich gut bewährt und trägt zur bequemen Handhabung des Apparates wesentlich bei. Es kann ständig, auch beim Einführen und Entfernen des Schiffchens, mit der übrigen Apparatur verbunden bleiben.

Zur Erreichung eines immer gleichmäßigen Sauerstoffdruckes verwendet man zweckmäßig einen besonders hierzu konstruierten Gasometer.

Das bei der Verbrennung sich bildende Schwefeldioxyd wird durch ein zwischen Periskop und Gasapparat geschaltetes, mit fester Chromsäure gefülltes U-Röhrchen zurückgehalten.

Bei Beginn der Verbrennung tritt eine starke Sauerstoffabsorption ein, was durch Stehenbleiben der Flüssigkeit in der Bürette zu erkennen ist. Dann sinkt der Wasserspiegel weiter; diese Wahrnehmung wird im allgemeinen als ein Beweis dafür angesehen, daß der Kohlenstoff gänzlich zu Kohlensäure verbrannt ist. Es ist dies jedoch keineswegs immer der Fall, und man hat mittels dieses Periskops auch noch später Verbrennungen festgestellt. Dieses ungleiche Verbrennen ist darauf zurückzuführen, daß feine Späne eher schmelzen als grobe. Die Verbrennung eines dicken Spanes würde also viel später vor sich gehen, als die Verbrennung der in derselben Probe enthaltenen feinen Späne.

Zur Verhinderung von Blasenbildung beim Verbrennen empfiehlt es sich, das Material gleichmäßig auf dem Boden des Schiffchens zu verteilen.

Wenn etwa in den Blasen unverbrannter Kohlenstoff eingeschlossen ist, so wird er der Oxydation entzogen und kommt nicht zur Messung, wodurch der Befund zu niedrig ausfällt.

Die sich bildenden Rauch- und Staubwolken sind flüchtig gewordenen Eisenoxyd, welches der Schmelztemperatur entsprechend mehr oder weniger auftritt. Sobald sich keine Eisenoxyddämpfe mehr bilden, hat man die Gewißheit, daß aller Kohlenstoff zu Kohlen säure verbrannt ist. Man überzeuge sich immer am Schluß der Operation im Periskop, ob die Eisenoxyddämpfe gänzlich vertrieben sind.

Bei Ferrolegierungen wendet man meistens ein Sauerstoff abgebendes Aufschlußmittel an. Als solches hat sich Wismutoxyd recht gut bewährt. Es ist, weil nicht ganz kohlenstofffrei, vor dem Gebrauche im Schiffchen zu glühen.

Der Zuschlag eines weichen Normalstahles von bekanntem Kohlenstoffgehalt befördert die Verbrennung und ist bei schwer schmelzbaren Ferrolegierungen als zweckmäßig zu empfehlen. Zu 1 g des zu untersuchenden Materials verwendet man 1 g Normalstahl als Zuschlag, oder man steigert das Quantum des Zuschlages dem Bedürfnis entsprechend.

Die Aufstellung des Ofens geschieht zweckmäßig so, daß man in derselben Stellung, wie man den Gasapparat bedient, die Verbrennung im Periskop beobachten kann.

Letzteres ermöglicht die Beobachtung in aufrechter Stellung unter bedeutender Vergrößerung, wobei die Entfernung des Auges vom Okular die Schärfe der Beobachtung nicht im geringsten beeinträchtigt. Durch ein Neigen des Periskops nach der Seite kann man es der jeweiligen Stellung anpassen. Sollte der Sauerstoff Kohlenoxyd enthalten, was jedoch selten zutrifft, so ist eine besondere Glühvorrichtung den Reinigungsgefäßen vorzuschalten. Das Kohlenoxyd muß erst in Kohlendioxyd (CO_2) verwandelt sein, um absorbiert zu werden. Man überzeuge sich am besten durch einen blinden Versuch (gasvolumetrisch oder gewichtsanalytisch), ob etwa Kohlenoxydgas ungebunden durch die Reinigungsgefäße gegangen ist. Die erwähnte Glühvorrichtung besteht aus einem Verbrennungsröhrchen, welches mit Platin oder Palladiumasbest gefüllt ist und mittels Flachbrenner mäßig erhitzt wird.

Glühvorrichtungen zum Verbrennen des Kohlenoxyds zu -dioxyd werden bei den meisten Hüttenwerken nicht angewandt.

Diese Vorsichtsmaßregel wird aus dem Grunde übergangen, weil der Sauerstoff selten Kohlenoxyd enthält. Es handelt sich außerdem in dem Falle nur um geringe Spuren von Kohlenoxyd.

An Hand von Normalstählen kann man stets die Arbeitsweise prüfen.

Temperatur und Barometerstand werden meistens nicht berücksichtigt. Bei erheblichen Abweichungen von der der Graulierung der Bürette zugrunde gelegten Temperatur und dem Barometerstand empfiehlt es sich, beides zu beobachten und bei der Berechnung eine besonders für diesen Zweck hergestellte Umrechnungstabelle zu benutzen.

Sehr wichtig für eine normale und genaue Arbeitsweise ist die Verhinderung von Zugluft während der Operation. Der Apparat ist deshalb durch eine besondere Erfindung dahingehend verbessert, daß er gegen Luftschwankungen den denkbar größten Schutz gewährt.

Die Kohlenstoffbestimmung wird auf folgende Weise ausgeführt:

Nachdem alle Teile des Apparates miteinander verbunden sind, wird der Ofen auf etwa 1150—1200° erhitzt, indem der Strom bei teilweise eingeschaltetem Widerstand geschlossen wird. Dann leitet man Sauerstoffgas durch den Apparat, um die sich darin aufhaltende Luft zu verdrängen. Diese Vorsichtsmaßregel wird nur angewandt, wenn der Apparat längere Zeit gestanden hat, und erübrigt sich bei hintereinanderfolgenden Analysen.

Man wäge dann 1 g Substanz ein, sofern der Prozentsatz der Probe in dem Meßbereich der Bürette liegt. Im anderen Falle müßte

die Einwage dem Kohlenstoffgehalt des Materials entsprechend vermindert werden. Zur Aufnahme der Probe dient ein Porzellanschiffchen, welches mittels Messingstäbchens an der geöffneten Seite des Porzellanrohres bis zur Mitte des Ofens eingeführt wird. An dem Stäbchen macht man zweckmäßig ein Zeichen, damit man weiß, wie weit das Schiffchen eingeschoben werden muß.

Nachdem das Schiffchen möglichst schnell eingesetzt ist, wird das Porzellanrohr wieder geschlossen, der Hahn am Gasapparat in Verbindung zum Ofen gebracht und die Niveauflasche nach unten gestellt.

Dann lasse man vorsichtig Sauerstoff durch den Apparat strömen, dessen Zufuhr der Verbrennung entsprechend durch Beobachtung im Periskop reguliert werden muß. Die Verbrennung dauert etwa eine Minute.

Sobald von der Flüssigkeit in der Bürette etwa $\frac{1}{4}$ verdrängt ist, tritt gewöhnlich die Verbrennung ein, was in dem Periskop genau festgestellt werden kann. Das Wasser in der Bürette bleibt dann eine kurze Zeit stehen, weil aller Sauerstoff absorbiert wird.

Dann sinkt der Wasserspiegel weiter. Sobald derselbe das Ende der Skala erreicht hat, schließt man den Hahn durch eine Umdrehung nach der Kühlerseite hin. Hierauf stelle man die Sauerstoffleitung ab.

Jetzt wird die Niveauflasche nahe an die Meßröhre herangebracht und so eingestellt, daß der Wasserspiegel der Niveauflasche mit dem Wasserspiegel in der engen Meßröhre genau gleich steht. Hierauf bringe man den Nullpunkt der Meßschiene mit dem Wasserspiegel im Meßrohr und dem Wasserspiegel in der Niveauflasche in gleiche Höhe.

Dann wird der Hahn nach rechts zum Absorptionsgefäß hin geöffnet, und die Niveauflasche ganz hochgestellt oder gehoben. Hierbei werden alle Gase aus der Bürette in das Absorptionsgefäß geleitet, und die Kohlensäure wird hierbei absorbiert.

Dann schiebt oder hält man die Niveauflasche ganz tief, so daß alle Gase wieder in die Bürette zurück gedrückt werden. Vorsichtshalber wiederhole man diese Absorption, weil sich immer noch Reste von Kohlensäure im Apparat aufhalten können, die beim zweiten Überführen der Gase sicher zur Absorption gelangen.

Es ist darauf zu achten, daß die Selbstverschlußventile der Gefäße beim Einstellen und Absorbieren genau schließen.

Hierauf wird der Wasserspiegel der Niveauflasche mit dem Wasserspiegel der Meßbürette in eine Ebene gebracht. Man lese jetzt die Skala ab, welche sich mit den beiden gleich hochstehenden Wasserspiegeln in Meßrohr und Niveauflasche in gleicher Höhe befindet. Die betreffende Ziffer gibt den Prozentgehalt an Kohlenstoff an. Sie bezeichnet das Quantum Kohlensäure, welches aus den Verbrennungsgasen absorbiert worden ist, und damit den Kohlenstoffgehalt des Prüfungsmaterials berechnet auf 1 g.

Die Berechnung unter Beobachtung der Temperatur und des Barometerstandes geschieht durch einfache Multiplikation unter Zuhilfenahme einer besonderen Tabelle.

Oder man umgeht die Berechnung und nimmt statt 1 g die der Temperatur und dem Barometerstand entsprechende Tabellenzahl als Einwage. —

Der Apparat wird von der Firma Ströhlein & Co., Düsseldorf, Aderstr. 93, vertrieben. [A. 69.]

Berichtigung

zum Aufsatz: Eine häufige Fehlerquelle bei Generatorgasanalysen.

Von Alfred Kropf.

Auf S. 178, linke Spalte, 5. und 6. Zeile von unten, lies:

Stand vor der Verbrennung: 14,8 ccm (statt 0,0 ccm),

Stand nach der Verbrennung: 42,0 ccm (statt 27,2 ccm)

Gesamtkontraktion — 27,2 ccm.