

## Ein neues Modell einer Verbrennungsbombe aus Kruppschem Spezialstahl.

Von W. A. ROTH-Braunschweig, in Gemeinschaft mit R. MACHELEIDT und IRMG. WILMS.

(Eingeg. 11./10. 1921.)

Die bisherigen Bombenmodelle mußten durch einen säurefesten Überzug gegen den Angriff der bei jeder Verbrennung entstehenden Salpetersäure und vor der bei der Untersuchung von Kohlen auftretenden Schwefelsäure geschützt werden. Außerdem waren sie meist vernickelt, um ein Rosten im Kalorimeterwasser zu verhindern. Die einfacheren Modelle waren innen emailliert, die Präzisionsinstrumente mit Platinblech ausgekleidet. Beide Schutzmaßregeln haben ihre Nachteile: eine Platinauskleidung ist auf lange Zeiten hinaus unerschwinglich; wenn der Emaillierzug (etwa durch das Anspritzen eines zu großen Tropfens Eisenoxyd) verletzt wird, ist die Bombe so gut wie unbrauchbar, da sich das Gewinde beim Aufbrennen einer neuen Emailleschicht verzieht.

So besteht schon länger das Bestreben, eine säurefeste Legierung zu finden, bei der jeder Überzug fortfallen kann. Parr<sup>1)</sup> gibt eine solche an, die im wesentlichen aus Chrom, Nickel und Kupfer besteht („Illium“) mit vielen Zusätzen, um einen blasenfreien Guß zu gewährleisten; doch hat sich das Parrsche Bombenmodell, das sich durch verblüffend einfache Dichtung und Ventileinrichtung auszeichnet, meines Wissens in Deutschland nicht eingeführt. Nach einer Publikation von Jesse<sup>2)</sup> gehen bei jeder normalen Verbrennung 0,2 mg Cu und 0,8 mg Ni in Lösung, einem kalorimetrischen Effekt von etwa +1,8 g-cal. entsprechend. Das neue Modell ist dem Parrschen, wie wir sehen werden, in diesem Punkte noch überlegen.

Als die Firma Krupp auf der vorjährigen Ausstellung von chemischen Apparaten in Hannover („Achema“) anlässlich der Tagung des Vereins deutscher Chemiker den säurefesten V<sub>2</sub>A-Stahl, einen austenitischen Chrom-Nickel-Stahl<sup>3)</sup> zeigte, kam dem einen von uns (W. R.) der Gedanke, dieses Material, das bereits in der Salpetersäureindustrie mannigfache Verwendung findet, zur Herstellung von Verbrennungsbomben zu benutzen.

Die Firma Hugershoff-Leipzig setzte sich auf unsere Veranlassung mit Krupp in Verbindung und stellte eine homogene Bombe (das bewährte Langbein-Modell mit gewissen Abänderungen) aus solchem Stahle her. Becher und Deckel bestehen aus dem sehr harten V<sub>2</sub>A-Stahl, die Überfangschraube aus einem etwas weicheren Material, das aber ebenfalls gegen Wasser ganz beständig ist. Ein zweites Modell, ähnlich dem Kroeckerschen, ohne Überwurfsmutter, besteht in seinen zwei Teilen ganz aus V<sub>2</sub>A-Stahl. Jede innere Auskleidung entfällt ebenso wie jede Vernickelung und damit die Gefahr des Rostens; denn wenn der Nickelüberzug an einer Stelle (z. B. im Schraubgewinde des Bechers) schadhaft geworden ist, was leicht vorkommt, so schreitet das Rosten unaufhaltsam weiter — aus sattsam bekannten Gründen.

Die senkrechte Wand des Bechers geht nicht rechtwinkelig, sondern wie ein Becherglas mit sanfter Rundung in den Boden über, was kleine Vorteile gegenüber den alten Modellen bietet.

Die zu verbrennende Substanz befindet sich in einem Schälchen aus Quarz, Glas oder Ton, das mittels zweier Löcher an den beiden in das Bombeninnere ragenden Stromzuleitungen, die zu dem Zweck zwei Dorne tragen, aufgehängt wird. Die eine (isolierte) Zuleitung ist ein Stäbchen aus V<sub>2</sub>A-Stahl, die andere das bis fast auf den Boden reichende Rohr zum Einlassen des Sauerstoffs und zum Auslassen der Verbrennungsgase. Bisher ist es noch nicht möglich gewesen, aus dem Spezialstahl enge gebogene Röhren herzustellen, so daß hier ein anderes Material verwendet werden mußte, Silber oder Neusilber, die aber beide merklich von Säuren angegriffen werden. Wir hoffen binnen kurzem einen sicheren und bequemen Ausweg aus dieser kleinen Schwierigkeit angeben zu können.

Wir haben nun den Krupp-Stahl und die neue Bombe (mit Silberrohr) auf ihre Brauchbarkeit geprüft; anfangs wurde in eine platierte Bombe ein genau passender Zylinder aus V<sub>2</sub>A-Blech gesetzt, um die Angreifbarkeit durch sämtliche, bei Verbrennungen möglicherweise entstehenden Produkte zu prüfen, dann wurde mit der ersten deutschen homogenen Bombe gearbeitet. Die Resultate dieser Prüfungen möchten wir kurz mitteilen.

<sup>1)</sup> J. Am. chem. Soc. 37, 2515 [1915]. — J. of Ind. and Engin. Chem. 4, 746, 844 [1912].

<sup>2)</sup> J. of Ind. and Engin. Chem. 4, 748 [1912].

<sup>3)</sup> Den Naturwiss. 8, 812 [Oktober 1920] entnehme ich folgende Charakteristik des V<sub>2</sub>A-Stahls: 20—23% Cr, 6—9% Ni, 0,1—0,3% C; unmagnetisch, in der Spannungsreihe zwischen Silber und Kupfer stehend; in Wasser, auch Seewasser nicht rostend, gegen Salpetersäure gar nicht, gegen 1000° heiße Luft wenig empfindlich; Streckgrenze etwa 40 kg, Festigkeit 75 kg, Dehnung 50%.

Die spezifische Wärme des V<sub>2</sub>A-Stahls wurde in genauen Versuchen zwischen 100 und 18° zu 0,1163 bestimmt, ein Wert, der dem nur wenig kleineren Atomgewicht des Chroms entsprechend um ein geringes größer ist als der für reines Eisen. Der Wasserwert der Apparatur (Bombe, Kalorimeter, Rührer, Thermometer + 2400 g Wasser) war kaum anders als bei Verwendung einer Hugershoff-Langbein-Bombe mit Platinauskleidung (2821,0 gegen 2822,0 g-cal. pro Grad).

Vier Arten von Verbrennungen können wir nach ihren Endprodukten unterscheiden:

a) Gewöhnliche organische, aus C, O, H, N aufgebaute Stoffe mit normaler Verbrennungsgeschwindigkeit. Produkte CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und höchstens 0,5 Millimole Salpetersäure.

a') Brisant verbrennende Nitrokörper, Dämpfe und stickstofffreie, leicht flüchtige Stoffe, die explosiv verbrennen: hier kann die Menge der gebildeten Salpetersäure bis auf 1 Millimol HNO<sub>3</sub> und mehr steigen; immer vorausgesetzt, daß man die Luft vor dem Einlassen des Sauerstoffs nicht aus der Bombe entfernt, wie es Th. W. Richards neuerdings empfiehlt. Das hat für Präzisionsversuche sicherlich einige Vorteile, kam aber hier nicht in Frage, da ja gerade die Säurefestigkeit des Materials geprüft werden sollte.

b) Schwefelhaltige Stoffe, wo mehr oder weniger konzentrierte Schwefelsäure zu den Verbrennungsprodukten hinzutritt. Die Konzentration der Säure kann sehr schwanken, je nachdem ob man, wie bei Kohlenuntersuchungen, gar kein Wasser in die Bombe einfüllt, da man das erstandene Wasser nach dem Versuch bestimmen muß, oder ob man, wie bei wissenschaftlichen Versuchen 5 oder sogar 10 ccm Wasser einpipettiert, um eine so verdünnte Säure zu erhalten, daß die Bildungswärme von weiterer Verdünnung unabhängig ist.

c) Halogenhaltige Stoffe, bei denen verdünnte Flußsäure, verdünnte Salzsäure (neben kleinen Mengen Chlor), flüssiges Brom neben Bromdampf und festes Jod entsteht.

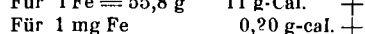
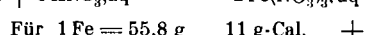
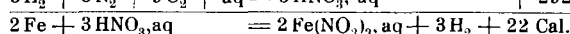
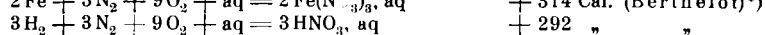
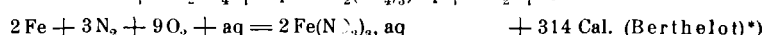
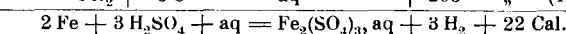
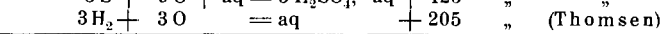
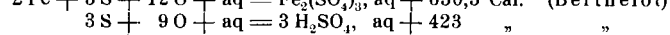
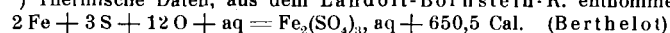
Für halogenhaltige Körper ist die neue Bombe nicht brauchbar. Diese Einschränkung ist für die Praxis bedeutungslos, da Heizstoffe und Treibmittel halogenfrei zu sein pflegen. (Etwaige kleine Mengen von anorganischen Chloriden aus Asche oder Tageswasser machen natürlich nichts aus!)

Sämtliche Verbrennungen der Gruppe a und a' verliefen normal. Bei jedem Versuch wurde das sorgfältig gesammelte Bombenwasser auf 100 oder 150 ccm aufgefüllt, die Menge Salpetersäure titriert, die Menge Eisen kolorimetrisch mit Rhodankalium bestimmt und qualitativ mit Dimethylglyoxim auf Nickel geprüft. Von Nickel wurde niemals eine Spur gefunden. Die Resultate, die mit der homogenen V<sub>2</sub>A-Bombe erhalten wurden, sind in chronologischer Reihenfolge folgende:

| Laufende Nr. | Verbr. Substanz  | Millimole Salpetersäure | Kalorienumsatz g-cal. | mg Eisen gelöst | Wärmetönung in g-cal. (Bildung von Fe <sup>+++</sup> ) |
|--------------|------------------|-------------------------|-----------------------|-----------------|--|
| 1            | Naphtalin        | 0,20                    | 4710                  | 0,65            | 0,13   |
| 2            | "                | 0,20                    | 4880                  | 0,32            | 0,06   |
| 3            | Benzoesäure      | 0,22                    | 4290                  | 0,24            | 0,05   |
| 4            | "                | 0,18                    | 3850                  | 0,23            | 0,05   |
| 5            | Naphtalin        | 0,27                    | 4710                  | 0,09            | 0,02   |
| 6            | Kohle mit 0,9% S | 0,37                    | 8450                  | 0,31            | 0,06   |
| 7            | " " 1,0 "        | 0,45                    | 5810                  | 0,13            | 0,03   |
| 8            | Naphtalin        | 0,33                    | 4800                  | 0,10            | 0,02   |
| 9            | Kohle mit 0,5% S | 0,25                    | 5760                  | 0,34            | 0,07   |
| 10           | Benzoesäure      | 0,27                    | 4230                  | 0,10            | 0,02   |
| 13           | Paraff. liq.     | 0,33                    | 4510                  | 0,04            | 0,01   |
| 14           | p-Nitranilin     | 0,81                    | 4400                  | 0,13            | 0,03   |
| 15           | "                | 0,70                    | 4460                  | 0,06            | 0,01   |

Geht 1 mg metallisches Eisen als Ferriion in Lösung, so werden fast genau 0,2 g-cal. entwickelt<sup>4)</sup>, entsteht Ferroion, so ist die Wärme-

<sup>4)</sup> Thermische Daten, aus dem Landolt-Börnstein-R. entnommen:



Die gleiche Zahl folgt aus anderen Reaktionswärmen. Wi. Ostwald gibt in seiner bekannten Tabelle einen negativen Wert an.

\*) Im Land.-Bö.-R. ist fälschlich für  $1\text{ Fe} + 3\text{N} + 9\text{O} + \text{aq} + 314,3$  tabelliert! W. R.

tönung etwa  $\pm 0,4$  g-cal. Die Probe ergab, daß fast alles Eisen im Bombenwasser als Ferrisalz vorhanden war. Wie aus der letzten Spalte ersichtlich ist, sind die Korrekturen in allen Fällen, auch beim ersten Versuch, gegen den gesamten Wärmeumsatz vollkommen zu vernachlässigen. Daß der erste hohe Wert bei Verbrennungen der Gruppen a und a' nie wieder erreicht ist, dürfte auf der Bildung einer mikroskopischen Oxydhaut beruhen. Im Mittel geht bei jeder Verbrennung 0,2 mg Eisen, kein Nickel in Lösung. Der Effekt ist also kleiner als bei Parrs Bombe, in der überdies nur Benzoesäure und Rohrzucker untersucht worden waren.

Bei Verbrennungen von schwefelhaltigen Stoffen (Gruppe b) waren die Versuche nicht einheitlich. Es wurden untersucht: eine Steinkohle mit dem recht hohen Schwefelgehalt von 5,3%, Sulfosalicylsäure und Thioharnstoff, letzterer mit dem abnorm hohen Schwefelgehalt von über 42%. Den beiden letzten Stoffen wurde, um Zündung und schnelle Verbrennung zu gewährleisten, durchschnittlich 1 g flüssiges Paraffin zugesetzt, so daß der Gesamtwärmeumsatz sehr groß wurde. Solcher Menge Schwefelsäure von hoher Temperatur in statu nascendi konnte das Bombenmaterial nicht standhalten: als das Bombenwasser mit Natronlauge titriert wurde, fielen einige Milligramm Hydroxyd aus (teils Eisen, teils Eisen + Chrom + Nickel).

Hingegen verliefen die Verbrennungen von 0,55 und 0,71 g Steinkohle mit 5,4 und 5,2% Schwefel vollkommen normal: bei einem Wärmeumsatz von 4800 oder 6200 g-cal. und der Bildung von 0,40 oder 0,58 Millimolen Salpetersäure fanden sich im Bombenwasser 1,85 oder 1,06 mg. Eisen. Hiervon entstammte sicher ein großer Teil der Asche; denn die Kohle (aus Stadthagen) war mit ganz fein verteilten Flitterchen von Schwefelkies durchsetzt, und bei einem Verbrennungsversuch mit einer emaillierten Bombe fanden sich im Bombenwasser durch Verstäubung von Asche 0,95 mg Eisen! Die gleiche Beobachtung hat der eine von uns bei Verbrennungen von aschereichem Graphit gemacht. Es ist also anzunehmen, daß auch bei den Versuchen in der V<sub>2</sub>A-Bombe Verstäubung eingetreten war.

Mit dem in die platinisierte Bombe eingesetzten Blech aus V<sub>2</sub>A-Stahl, mit dem länger experimentiert wurde, so daß eine deutliche Verfarbung durch eine dünne Oxydhaut auftrat, erhielten wir übrigens weit günstigere Resultate.

Bei Verbrennungen der Eichsubstanzen Naphthalin, Benzoesäure und Rohrzucker + Paraffin (Wärmeumsatz 4–5000 g-cal.) ging im Mittel 0,4 mg Eisen in Lösung; als Pikrinsäure, Nitrilin und Harnstoff + Paraffinum liq. untersucht wurden, wo die Verbrennungsgeschwindigkeiten und die verfügbaren Stickstoffmengen größer waren, stieg die gelöste Eisenmenge etwas an, auf 1,1 mg. Bei Steinkohle und Koks mit 1,3–1,6% Schwefel und hohen Wärmeumsätzen (bis 7000 g-cal.) wurden durchschnittlich 1,3 mg gelöst. Beim Verbrennen von organischen Sulfaten, Sulfiden und Sulfosäuren mit 11–14% Schwefel aber war die gelöste Eisenmenge weit geringer als in der homogenen V<sub>2</sub>A-Bombe, nämlich nur 1,1 mg (mit Schwankungen zwischen 0,6 und 1,9 mg).

Es ist also zu erwarten, daß die Angreifbarkeit des Stahls mit der Benutzungsdauer abnimmt und nach längerer Benutzung auch Substanzen mit einem höheren Schwefelgehalt ohne Fehler in der neuen Bombe verbrannt werden können, wenn man von extremen Fällen wie Thioharnstoff absieht.

Für alle praktisch in Frage kommenden Stoffe, auch Kohle und Koks mit hohem Schwefelgehalt, ist das neue Bombenmodell aus Kruppschem V<sub>2</sub>A-Stahl vorzüglich geeignet.

Die alleinige Fabrikation beider Modelle, des zwei- und des dreiteiligen, steht der Firma Hegershoff-Leipzig zu. Da die Bomben hauptsächlich zur Untersuchung von Heizstoffen und Treibmitteln dienen werden, sind die Deckel beider Modelle mit zwei Ventilen versehen, um die Verbrennungsgase vollständig austreten zu lassen und zu analysieren. [A. 228.]

## Aus anderen Vereinen und Versammlungen. Deutsche Bunsen-Gesellschaft.

(Schluß von Seite 534.)

Dr. P. H. Prausnitz, Jena: „Über Elektroosmose“. Auf Grund mehrjähriger praktischer Arbeiten werden die Gesichtspunkte angegeben, die bei der technischen Elektroosmose von besonderem Einfluß sind. Es wird über eigene Versuche an de Haënschen Membranfiltern berichtet, bei denen die Flüssigkeitsverschiebung unter Verwendung verschiedener Elektrolyte bei verschiedenen Konzentrationen beobachtet wurde. Mit rotem Blutlaugensalz zeigte sich eine der Stenolyse verwandte Erscheinung. Anschließend wird über die technischen Anwendungsgebiete der Elektroosmose und Elektrophorese gesprochen, insbesondere über Torftrocknung, Tonreinigung, Ledergerbung, Reinigung von Leim und vom Serum, sowie über die elektrische Sterilisierung von Grünfütter.

Prof. Dr. Kerschbaum, Frankfurt a. M.: „Über Phasentrennung durch elektrische Felder“. Es werden die physikalischen Vorgänge bei der Konvektion fester und flüssiger Partikel unter der Wirkung elektrischer Kräfte in gasförmigen und flüssigen Medien auseinandergesetzt. Die Anordnungen zur Durchführung der elektrischen Konvektion und Zuführung der erforderlichen elektrischen Energie werden besprochen. Im besonderen wird eingegangen auf die Anwendungs-

formen und Leistungen der genannten Methode in der chemischen und metallurgischen Großindustrie zur Reinigung von Gasen von staub- und hebel förmigen und von Flüssigkeiten von suspendierten und emulgierten Beimengungen.

Prof. Dr. Fr. Paneth, Hamburg: „Über eine Methode zur Bestimmung der Oberfläche adsorbierender Pulver“. Es wird darauf hingewiesen, daß man die Erscheinung der „Adsorption durch kinetischen Austausch“ dazu benutzen kann, um die Größe der Oberfläche von Pulvern zu berechnen. Aus den mitgeteilten gemeinsam mit Herrn Vorwerk ausgeführten Versuchen geht hervor, daß es sich hier um Gleichgewichte handelt, die sich rasch von beiden Seiten einstellen und aus denen sich auch bei starker Variation der angewendeten Pulvermenge und Lösungskonzentration immer innerhalb enger Grenzen derselbe Wert für die spezifische Oberfläche des betreffenden Pulvers ergibt. Wenn das Pulver aus relativ großen und gleichmäßig ausgebildeten Kristallen besteht, läßt sich die Oberfläche der Größenordnung nach auch aus mikroskopischen Messungen finden; man erhält in diesen Fällen gute Übereinstimmung mit den aus der Adsorptionsformel berechneten Zahlen.

Privatdozent Dr. J. Eggert, Berlin: „Über die Reduktionsgeschwindigkeit wässriger Jodatlösungen“. Wie Landolt im Jahre 1887 entdeckte, reagieren Jodsäure und schwefelige Säure unter Ausscheidung von Jod, wenn erstere im Überschuß vorhanden sind. Die Jodabscheidung erfolgt aber nicht momentan, sondern erst nach einer gewissen Zeit, die von der Konzentration der Reaktionsteilnehmer abhängig ist. Landolt erklärte den Reaktionsmechanismus zwar qualitativ, konnte aber zu keiner quantitativen Deutung des Phänomens gelangen. Es gelingt dies, wenn man die Reaktion im Sinne der Iontheorie auf den Boden der klassischen Reaktionskinetik stellt. Aus einem solchen Ansatz ergibt sich, daß die Reaktionsdauer von der Konzentration des Sulfitions unabhängig und der Konzentration des Jodations umgekehrt proportional sein muß. Der Vortragende beweist die Richtigkeit seiner Theorie an einigem Versuchsmaterial, sowie durch mehrere Demonstrationsversuche, die auch an einigen Analogiefällen jener Reaktion ausgeführt werden. Es zeigt sich nämlich, daß das Sulfition durch Arsenition, Thiosulfation und andere Reduktionsmittel ersetzt werden kann, ohne daß der Landolt-Effekt ausbleibt. Allerdings ist bei einigen dieser Fälle die kinetische Struktur des Reaktionsmechanismus eine etwas andere.

Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Th. Paul, München: „Der Süßungsgrad der Süßstoffe“ (vgl. d. Ztschr. 34, S. 514 [1921]).

Prof. Dr. Fr. Weigert, Leipzig: „Über die Photochemie der Retina“. Einige Versuche des Vortragenden mit einer neuen sehr empfindlichen photochemischen Methode hatten gezeigt, daß die Veränderungen lichtempfindlicher Farbstoffe durch das Licht in hellen Schichten ganz andere sind als in dunklen. Ihre optischen Eigenschaften stellen sich ganz spezifisch auf die Farbe des Lichtes ein, eine Erscheinung, die in dunkleren Schichten nicht merklich eintritt. Es findet gewissermaßen eine Farbenanpassung statt. — In der Retina des Auges kommt nun auch ein lichtempfindlicher Farbstoff, der Sehpurpur vor, der sich photochemisch ganz ähnlich verhält, wie die anderen lichtempfindlichen gefärbten Systeme. Unter den eigentlich lichtperzipierenden Elementen der Netzhaut, den Stäbchen und Zapfen, enthalten nur die Stäbchen den Farbstoff in hoher Konzentration. Sie sind sehr lichtempfindlich, reagieren aber auf die verschiedenen Farben nicht spezifisch. Sie vermitteln das undifferenzierte weißlich-graue Dämmerungssehen. Die farbertüchtigen Zapfen sind aber nach den bisherigen Beobachtungen farblos. Der Vortragende macht nun die neue Annahme, daß die Zapfen nicht vollkommen sehpurpurfrei sind, sondern daß sie den Farbstoff nur in sehr großer Verdünnung enthalten. Man kann alsdann die unter diesen Bedingungen in Farbstoffsystemen eintretenden spezifischen Reaktionen auf die Zapfen übertragen. Eine neue hierauf aufgebaute „Anpassungstheorie des Farbensehens“ erlaubt zum erstenmal die normalen optischen Phänomene im Auge, wie die Hell- und Dunkeladaptation, das Purkinje-Phänomen und die farbigen Nachbilder photochemisch einfach zu erklären.

Prof. Dr. W. Biltz, Hannover: „Über einige Linearbeziehungen im periodischen System“. Es wird ein Grenzgesetz geschildert, nach dem sich aus den Raumeigenschaften der Edelgase (Atomvolumen, kritische Temperatur, Atomrefraktion, Atomradius) die entsprechenden Eigenschaften von Elementen, die den Edelgasen im periodischen System benachbart oder „ähnlich“ sind, linear berechnen lassen.

Dr. M. Polanji, Berlin: „Verfestigung von Einzelkristallen durch mechanische Bearbeitung“ (Mitteilung aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie). Es wird festgestellt, daß die allgemein bekannte Eigenschaft der Metalle, durch mechanische Bearbeitung verfestigbar zu sein, auch einzelnen Kristallindividuen zukommt. Wolframkristalle konnten durch „Hartziehen“ um 45% verfestigt werden; Steinsalzprismen durch Schleifen in der Längsrichtung um 50%. Verfestigte Kristalle lassen sich durch Ausglühen ebenso entfestigen wie verfestigte Metalle.

Prof. Dr. A. Reis, Karlsruhe und L. Zimmermann: „Über die Beziehungen zwischen Härte und chemischer Konstitution fester Körper“. Durch neue Versuchsreihen, teils nach der Martens'schen