

Reaktion. Die Spaltprodukte diffundieren aus der Oberfläche, und unter günstigen Bedingungen wird das Fermentsystem wieder zum ursprünglichen Zustand regeneriert. Bei dieser Vorstellung des enzymatischen Geschehens beherrscht also die Adsorption mit ihren energetischen Folgeerscheinungen den Vorgang. Deshalb versuchte Fodor auch die Kinetik solcher in ausgesprochen kolloidem Medium verlaufenden enzymatischen Prozesse unter Berücksichtigung der Adsorption darzustellen. Die allgemeine Form des kinetischen Verlaufs lässt sich durch die Formel $\frac{dx}{dt} = k(a - x)^n$ darstellen. Sie

bringt zum Ausdrucke, daß bei zunehmender Konzentrationsverminderung des Substrates während der Reaktion relativ mehr an das Fermentkolloid adsorbiert und damit gespalten wird. Durch das Dazwischenreten eines Diffusionsvorganges und eines Gleichgewichtsprozesses von der Form $f(a - x)$ kann somit das Bild eines rein monomolekularen Vorganges so beeinflußt werden, daß er das Aussehen einer positiven Autokatalyse annehmen kann, ohne jedoch mit dieser irgendeine Wesensgemeinschaft zu besitzen. Für die Spaltung der Amylose durch Amylase konnten H. Lüers und W. Wasmund die Kinetik der Reaktion ebenfalls durch die von Fodor angegebene

$$\text{Gleichung } \frac{dx}{dt} = k(a - x)^n \text{ darstellen.}$$

Mit der Annahme der Kolloidnatur des Fermentkomplexes und der Variabilität des kolloiden Zustandes versteht es sich von selbst, daß z. B. das Optimum der Wasserstoffionenkonzentration für die betreffende Fermentwirkung je nach den sonst noch vorliegenden Verhältnissen, z. B. dem Gehalt an anderen Ionen, ein verschiedenes und wechselndes sein kann. Abderhalden und Fodor haben dies an der Hefeprotease, A. Hahn und seine Mitarbeiter an der Amylase bestätigt.

Die Befunde H. v. Eulers an den bisher reinsten Invertasepräparaten lassen dieses Enzym als einen nicht allzu kompliziert und hochmolekular zusammengesetzten Körper von Mol.-Gew. rund 20000 erscheinen. Nichtsdestoweniger aber existieren zahlreiche Fermente, die sich durch ausgesprochen kolloiden Charakter auszeichnen. Entweder kommt er ihnen als Ferment selbst zu, oder aber das vielleicht einfach gebaute Enzym ist mit einem Kolloid zwangsläufig verbunden und macht alle Alterationen des Kolloids unter Äußerungen einer veränderten Wirksamkeit mit. In dieser Beziehung ist auch die Frage nach der Antigenatur der Enzyme und der Möglichkeit der Bildung spezifischer Antienzyme im Tierkörper von Interesse. Die älteren Versuche lassen darüber keine Entscheidung zu, da die Urteile völlig widersprechend sind. Eine Studie von Krafft-Lenz aus jüngster Zeit über Hefesaccharase, mit moderner zuverlässiger Methodik ausgeführt, ergab keine nennenswerte Antisaccharasebildung. H. Lüers und F. Albrecht erhielten kürzlich durch wiederholte subkutane Injektion hochwertiger nach Sherman dargestellter Malzamylasepräparate ein Serum von starker antiamylatischer Wirksamkeit. Die Bindung von Enzym und Antienzym folgt bis zu einer Wirkungshemmung von 75%, rein stöchiometrischen Gesetzen, erst von 80% Hemmung an nahm die Menge des erforderlichen Immunserums mehr und mehr zu. Die Antiamylase war spezifisch nur auf Malzamylase wirksam, auf Speichel- und Pankreasamylase völlig unwirksam. Die hemmende Wirkung der Antiamylase kann darauf zurückgeführt werden, daß der im Immunserum enthaltene Antieiweißkörper mit dem Antigeneiweiß der Amylase unter Präcipitierung zu einer Adsorption des eigentlichen Enzyms führt, daß also die Wirkung keine direkte, sondern eine indirekte sekundäre ist. Die Präcipitinreaktion ließ sich denn auch mit aller Deutlichkeit nachweisen. Als man nun in Gegenwart von Amylase eine Präcipitinreaktion mit Eialbumin als Antigen und seinem Immunserum hervorrief, zeigte sich nicht die geringste Hemmung des Enzyms. Daraus kann man folgern, daß entweder tatsächlich ein artspezifisches Antienzym gebildet wurde, oder, was wahrscheinlicher ist, daß die Verleitung der Amylasefunktion mit einem Eiweißkörper des Malzes eine ganz spezifische und für die Wirksamkeit des Komplexes unerlässlich ist.

Es ist nicht möglich, im Rahmen eines derartig kurzen Berichtes auf alle in den letzten Jahren zutage geförderten Erkenntnisse auf dem Enzymgebiet einzugehen. Aus dem Referierten geht wohl hervor, daß die Auffassungen über diese wichtigen und geheimnisvollen Werkzeuge der lebenden Natur noch weit auseinandergehen, wie aber anderseits auf verschiedenen Wegen die Forschung dem Wesen der Enzyme näher zu kommen sucht. Zwei Meister der Chemie, Willstätter und Haber betonten in letzter Zeit, daß für die chemische Forschung nach der Vollendung der auf Destillation und Kristallisation beruhenden Methoden nunmehr die Zeit gekommen sei, einen großen Schritt vorwärts zu machen, nämlich die Methoden der Pflanzen nachzuahmen und bei gewöhnlicher Temperatur in wässrigem Medium mit gelinden Mitteln und den reaktionsfähigsten Atomgruppen und den feinsten katalytischen Helfern die lebenswichtigen Stoffe aufzubauen. Dies wird aber nur dann erreichbar sein, wenn wir erst einmal über das Wesen der Enzyme völlig im klaren sind. Dann wird es sich auch zeigen, ob die Bildung der Enzyme ein Vorrecht des lebenden Protoplasmas ist, oder ob es möglich se n wird, der organischen Materie die Funktionen des Lebens zu verleihen. Der alte Streit zwischen der mechanistischen und vitalistischen Auffassung wird damit vollends sein Ende finden.

[A. 242.]

Die Bestimmung des Kohlenstoffs im Nickel.

Von Dr. K. BREISCH und Dr. K. CHALUPNY.

Mitteilungen aus der Metallurgischen Versuchsanstalt der Berndorfer-Metallwarenfabrik
A. Krupp, A.-G., Berndorf (Niederösterreich).

(Eingeg. 23.8. 1922.)

Vorliegende Arbeit, zu der uns unser Chef, Herr Dr. Rudolf Krulla, die Anregung und manchen wertvollen Rat gegeben hat, wurde von uns aus folgenden Gründen durchgeführt:

Angaben über die Bestimmung des Kohlenstoffs im Nickel sind sowohl in den Zeitschriften als auch in den analytischen Lehrbüchern nur wenige und dann sehr karge zu finden.

Die bisher wohl allgemein verwendete Methode, die Bestimmung des Kohlenstoffs durch Verbrennung mit Chromschwefelsäure nach Corleis vorzunehmen, ist sehr langwierig, und außerdem sind die Materialkosten (Chemikalien, Gas und Verschleiß an Apparatur) sehr hoch.

Über die direkte Verbrennung im elektrischen Ofen, die nicht ohne weiteres durchführbar ist, sind in der Literatur nur ungenügende Hinweise zu finden.

Die einzige ausführlichere Arbeit von Orthey¹⁾ schlägt als günstigste Art der Durchführung das Lösen des Nickels in einer neutralen Kupferammonchloridlösung unter Röhren, Abfiltrieren des zurückgebliebenen Kohlenstoffs auf ein Asbestfilter und Verbrennen des Rückstands im Corleis vor. Abgesehen davon, daß die von Orthey angegebene Lösungsdauer von 40 Min. für die meisten Nickelsorten nicht zielfertig, und die Lösung oft ganz wesentlich längere Zeit erfordert, ist auch bei der von ihm verlangten feinsten Zerkleinerung die Gefahr sehr groß, daß die Probe durch das Feilen mit Eisen verunreinigt zur Verwendung gelangt. Ein Pulverisieren durch Zerschlagen ist ja bei Nickel unmöglich. Nach unserem Ermessen müßte eine im Betriebslaboratorium zu verwendende Methode auch mit größerem Material, z. B. von den Dimensionen feiner Bohr- oder Hobelspäne durchführbar sein.

Für den Gang unserer Untersuchungen war einerseits die Möglichkeit, bestehende Methoden zu beschleunigen, und in zweiter Linie das Bestreben, eine Lösung nach neuen Gesichtspunkten zu suchen, maßgebend.

Verbrennung mit Chromschwefelsäure im Corleiskolben.

Die Bestimmung des Kohlenstoffs im Nickel durch Verbrennung mit Chromschwefelsäure im Corleiskolben leidet vor allem an der langen Dauer der Durchführung, während welcher, wenn brauchbare Resultate erzielt werden sollen, ständige Beaufsichtigung nötig ist. Da Verbesserungen an der Apparatur kaum in Betracht kommen, beschäftigen wir uns lediglich damit, die Lösungsdauer des Nickels durch entsprechende Zusammenstellung des Chromschwefelsäuregemisches herabzusetzen.

Die zur Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl verwendeten, Kupfersulfat enthaltenden Mischungen sind für Nickel völlig ungeeignet. Nach unseren Ermittlungen ist das Kupferion bei Nickel überhaupt von geringem Einfluß auf den Lösungsvorgang. Die Lösungsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmender Schwefelsäure- und Chromsäurekonzentration zu, dies aber auch nur bis zu einem gewissen Grad, da hochkonzentrierte Schwefelsäure wieder wesentlich langsamer löst, so daß z. B. mit der von Orthey erwähnten Mischung von 20 ccm Chromsäurelösung (180 g Chromsäure in 100 ccm Wasser) und 150–200 ccm konzentrierter Schwefelsäure ein achtstündigiges Kochen der Probe notwendig ist. (Auf die Gefährlichkeit dieser Mischung bei event. Springen des Kolbens sei noch aufmerksam gemacht.)

Vergleichende Versuche mit einer größeren Anzahl Chromschwefelsäuremischungen ergaben als günstigste Zusammensetzung die folgende:

200 g Chromsäure in 400 g Wasser gelöst und mit 150 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Davon werden zu einer Bestimmung 150 ccm verwendet und jedesmal erneuert. Mit diesem Gemisch gelingt es, 5 g Nickel in etwa 3 Stunden restlos aufzulösen. Bei einigen zu diesen Versuchen hergestellten Nickelspeziallegierungen, Silicium-, Wolfram- und Bornikel (je 1 %ig) dauert die Auflösung auch bei Verwendung dieser Mischung wesentlich länger.

Bezüglich der Trocknungs- und Absorptionsapparatur wäre nur auf eine Einzelheit hinzuweisen. Es ist nicht angängig, die zwischen Corleiskolben und dem Verbrennungsrohr mit Kupferoxyd unbedingt nötige Trocknung durch ein Chlorcalciumrohr vorzunehmen. In diesem bilden sich infolge der nicht unbeträchtlichen Wasserdampfmengen, welche durchpassieren, sehr bald geringe Mengen gesättigter Chlorcalciumlauge, die verhältnismäßig viel Kohlensäure absorbiert, auch dann, wenn das Chlorcalcium vorher mit Kohlensäure gesättigt war, was auch trotz jedesmaligem Wechsel zu größeren Kohlensäureverlusten führen kann. Einwandfrei verwendbar ist hier nur konzentrierte Schwefelsäure in einer Waschflasche. Als Absorptionsrohre verwendeten wir in allen Fällen U-Rohre mit Natronkalk und Chlorcalcium.

Die nach dieser Methode erhaltenen Kohlenstoffwerte können nicht unmittelbar mit nach anderen erhaltenen verglichen werden.

¹⁾ Orthey, Gießerei-Ztg. 1912, Nr. 8, S. 237.

Einige Blindversuche, bei welchen man die vorher sorgfältig ausgekochte Chromschwefelsäure durch etwa drei Stunden in der zusammengestellten Apparatur kochen läßt, lehren dies, alle ergeben nicht unbeträchtliche Gewichtszunahmen der Absorptionsrohre, die im Mittel etwa 0,0025 g betragen. Die in den folgenden Abschnitten angeführten, nach der Chromschwefelsäuremethode ermittelten Vergleichszahlen sind daher nach Abziehen von 0,0025 g von der Gewichtszunahme der Absorptionsrohre errechnet. (Es sei gleich bemerkt, daß Blindversuche mit dem elektrischen Ofen bei gut gereinigtem Sauerstoff nur sehr geringe Gewichtszunahmen ergeben.)

Auflösen der Probe in Salpetersäure bestimmter Konzentration und Verbrennen des Rückstandes.

Wir versuchten, analog der von Ledebur angegebenen Methode zur Bestimmung des Graphits in Eisen und Stahl beim Nickel den Gesamtkohlenstoff ebenfalls durch Lösen der Probe in Salpetersäure und nachheriger Verbrennung zu bestimmen.

Die Annahme, daß dies möglich sei, ist damit begründet, daß wir, wie aus dem nachfolgenden Abschnitt über die anodische Auflösung hervorgeht, gefunden haben, daß der gebundene Kohlenstoff im Nickel gegenüber dem Angriff verdünnter Säuren wesentlich widerstandsfähiger ist als im Eisen.

Die von Ledebur angegebene Salpetersäure von 1,2 spez. Gewicht löst das Nickel in der Kälte nur sehr langsam, selbst wenn man die Flüssigkeit kocht, dauert die Lösung 10—15 Minuten, wobei keine merkliche Stickoxydentwicklung auftritt. Wir versuchten zur Beschleunigung des Lösungsvorganges auch Salpetersäure etwas stärkerer Konzentration zu verwenden, kamen jedoch, gleichgültig welche Konzentration verwendet wurde, immer zu dem Resultat, daß dabei vom vorhandenen Kohlenstoff nur ein geringer Bruchteil (nur der als Graphit vorhandene) im Rückstande blieb. Eine Ausnahme davon machte nur die zu unseren Versuchen herangezogene kohlenstoffreiche Nickelsorte. Hier war der Kohlenstoff fast ausschließlich als Graphit vorhanden. Auch Orthey erwähnt diesen Mißerfolg, ohne darauf näher einzugehen. Eine Lösung in Salzsäure oder Schwefelsäure kommt wegen der ungemein tragen Einwirkung dieser Säuren auf Nickel nicht in Betracht.

Im folgenden einige Vergleichszahlen:

Probematerial	Einwage in	Auswage in	Gehalt an	Nach dem Chromschwefel- säureverfahren gefunden (Mittel)
			%	
Nickel II . .	3,024	0,0052	0,047	0,128
	3,009	0,0058	0,052	
	3,004	0,0050	0,045	
Kohlenstoff .	1,0016	0,0645	1,76	1,83
Nickel . . .	1,0015	0,0659	1,79	

Anodische Auflösung des Nickels.

a) Verbrennung des Rückstandes im elektrischen Ofen.

Die charakteristischen Einzelheiten des im folgenden beschriebenen Verfahrens wurden uns von unserem Chef, Dr. Krulla, mitgeteilt. Das Prinzip ist folgendes: Die auf ihren Kohlenstoffgehalt zu untersuchende Nickelprobe befindet sich in einer Platinenschale, welche als Badflüssigkeit verdünnte Schwefelsäure enthält. Durch diese Anordnung wird ein elektrischer Strom geschickt, die Schale und das auf deren Boden befindliche Nickel sind dabei als Anode geschaltet. Um die Sicherheit und Geschwindigkeit der Auflösung zu erhöhen, wird ein starker Elektromagnet (massiver Eisenkern, Wicklung hat 647 Ω, 0,17 A, direkt an die Gleichstromleitung mit 110 Volt angeschlossen, und zwar durch einen für Rührmotor bestimmten Steckkontakt) unter der Schale so angeordnet, daß er die Nickelteilchen fest an deren Boden anpreßt und so die Stromleitung auch durch das Nickel sicherstellt. Überdies wird während des Auflösungsprozesses noch langsam gerüttelt.

Es sei gleich vorausgeechickt, daß diese Methode zum Ziel führt, und die auf diesem Weg ermittelten Resultate gut mit den durch Verbrennung im Corleiskolben erhaltenen übereinstimmen, woraus sich ergibt, daß der gebundene Kohlenstoff im Nickel bei der anodischen Auflösung mit verdünnter Schwefelsäure keine Kohlenwasserstoffe entwickelt.

Die Konstruktion eines neuen Apparates zur Durchführung der Auflösung ist überflüssig. Nach einfachen Umänderungen an einem Schnellektrolysenstativ konnten wir die anodischen Auflösungen in der eben angedeuteten Form gut vornehmen. An dem zur Verfügung stehenden Fischer'schen Schnellektrolysenstativ mit biegsamer Welle wurden ersetzt: Der Becherglasbehälter durch einen Messingring mit Klemmschraube am Ansatz als Sitz und Stromzuleitung für die Platinenschale, und der gewöhnliche Rührer durch einen unten seitlich abgebogenen flachgedrückten Glasstab. Die Schaltung des Lösungstromes ergibt sich dann von selbst. Als Kathode benutzt man am besten einen 1 mm starken Alpaka- oder Messingdraht (Eisen und Nickel sind, da magnetisch, unverwendbar; Platin ist unnötig); sie taucht nur ganz wenig in die Flüssigkeit ein, die hohe kathodische Stromdichte ist dabei nicht von Einfluß. Wir konnten

nämlich feststellen, daß an der Kathode stets ein nicht unerheblicher Teil des abgeschiedenen Kohlenstoffs festhaftet, weshalb es unerlässlich ist, den eingetauchten Teil abzuwickeln und in das Verbrennungsschiffchen mitzugeben. Als Lösungsmittel verwendeten wir verdünnte Schwefelsäure 1 : 4 (spez. Gew. 1,14), und zwar 20 ccm pro Gramm Einwage. Bei stärkerer Säurekonzentration krystallisiert leicht Nickelsulfat aus und entzieht dann häufig Nickelteilchen der Auflösung. Ist weniger als die eineinhalb fache stöchiometrisch zur Lösung nötige Menge Schwefelsäure vorhanden, so tritt gewöhnlich Bildung unlöslichen basischen Nickelsulfats auf, welches man vor dem Abfiltrieren durch längeres gelindes Erwärmen nach Zugabe von Schwefelsäure in Lösung bringen muß.

Es standen uns zwei Platinenschalen mit einem nutzbaren Inhalt von etwa 60 und 120 ccm zur Verfügung. In der kleineren, in welcher man bei Verwendung desselben Stromes die doppelte anodische Stromdichte gegenüber der größeren hat, ging die Lösung auch wesentlich rascher vorstatten, doch trat hier bei Auflösung einer Einwage von 5 g, wie sie zur Kohlenstoffbestimmung im technischen Nickel mit einem Gehalt von etwa 0,1% nötig ist, sehr häufig infolge Säuremangels Bildung von basischem Nickelsulfat auf. Daraus ergibt sich, daß ein für alle Fälle sicheres Arbeiten nur mit Platinenschalen von mindestens 100 cm Inhalt gewährleistet ist.

Wie zu erwarten, wächst mit der Steigerung der anodischen Stromdichte auch die Lösungsgeschwindigkeit. Höhere Stromstärken im gewöhnlich verwendeten Ausmaß (bis zu ND₁₀₀ = 6—7 A) führen nach unserer Erfahrung zu keinen Kohlenstoffverlusten, so daß man sich diesbezüglich nach der Leistungsfähigkeit der zur Verfügung stehenden Stromquelle richten kann.

Um zu erreichen, daß sich die am Boden der Schale bildende spez. schwere Nickelsulfatlösung rasch mit der übrigen Flüssigkeit mischt, ist schwaches Rühren angezeigt (60—100 Touren pro Minute genügen). Die Schale wird wie bei der Elektrolyse mit einem ausgeschnittenen Uhrglas bedeckt. Auch bei größeren Einwagen ist die Probe bei ND₁₀₀ = 3—4 A in vier Stunden gewöhnlich gelöst. Zurückbleibende Partikel wägt man zurück. Nach Beendigung der Auflösung spült man den Schaleninhalt in ein Becherglas und filtriert durch einen kleinen Glastrichter, der ein Astbestfilter enthält (dieses bereitet man folgendermaßen vor: Ein kleiner Bausch reiner Glaswolle wird befeuchtet und fest in die Spitze des Trichters gedrückt, dann gießt man ausgeglühten, aufgeschlemmt, feinfaserigen Asbest darauf, so daß ein nicht zu dünnes Asbesthäutchen zurückbleibt, es müssen dann die Tropfen noch in rascher Folge abrinnen). Bei richtiger Herstellung des Filters wird der ganze Rückstand vom Asbest zurückgehalten, so daß beim Überführen in das Schiffchen die Glaswolle nicht mitgegeben werden muß. Sie würde im elektrischen Ofen schmelzen und dabei Teilchen des Rückstandes einschließen. Bei manganierter Nickel finden sich infolge anodischer Oxydation oft größere Mengen flockigen Mangansuperoxyhydrates im Rückstand, die jedoch in keiner Weise stören. Man wäscht mit Wasser bis das Ablaufende nicht mehr sauer reagiert und überführt, wie schon erwähnt, möglichst nur Asbest und Rückstand in ein Verbrennungsschiffchen. Dieses wird etwa eine Stunde im Trockenschrank getrocknet, dann im elektrischen Ofen durch zehn Minuten auf 900—1000° erhitzt und nach Ausschalten des Stromes der Sauerstoff noch etwa zehn Minuten hindurchgeleitet. Sehr wichtig ist dabei, daß der Kohlenstoff nur dann den Ofen gänzlich als Kohlendioxyd verläßt, wenn die Verbrennungsgase noch in der Glühzone durch einen kurzen Zylinder aus zusammengerolltem Platindrahtnetz von der Weite des Porzellanrohres streichen, worauf wir noch zurückkommen werden. Absorptions- und Reinigungsgefäß sind dabei die gewöhnlich zu Kohlenstoffbestimmungen verwendeten. Ein U-Rohr mit trockenem Chromsäure wird gleich nach dem Verbrennungsrohr eingeschaltet. Gegenüber der Verbrennung mit Chromschwefelsäure im Corleis bietet diese Methode, ganz abgesehen vom wesentlich geringeren Materialverbrauch, den Vorteil, daß eine ständige Beaufsichtigung gänzlich überflüssig ist und sie auch dadurch wesentlich sparsamer wird. Zum Vergleich seien einige so erhaltene Resultate den nach Corleis ermittelten gegenübergestellt:

Probematerial	Einwage in	Auswage in	Gehalt an	Nach dem Chromschwefel- säureverfahren gefunden (Mittel) %
			C in	
Kohlenstoff .	1,0000	0,0675	1,84	1,83
	3,0000	0,2003	1,82	
Nickel . . .	1,0029	0,0672	1,83	0,128
	3,0000	0,0139	0,126	
Nickel II . .	3,0028	0,0143	0,130	0,050
	5,0000	0,0087	0,047	
Nickel III . .	5,0008	0,0094	0,051	0,037
	3,383	0,0067	0,048	
Französ. Ron-	3,000	0,0038	0,035	0,088
dellen Nickel	3,000	0,0046	0,041	
Gehämmertes	5,006	0,0152	0,083	0,087
Gußnickel .	5,000	0,0160	0,087	

Eine recht günstige Verwendung kann diese Methode auch bei der Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes einiger Nickelspeziallegierungen finden, denen derzeit allerdings keine technische Wichtigkeit zukommt. Wir untersuchten daraufhin Legierungen unseres kohlenstoffreichen Nickels mit je 1% Silicium, Wolfram und Bor. Insbesondere Silicium- und Wolframmickel lösen sich in Chromschwefelsäure äußerst langsam. Die anodische Auflösung geht bei allen ohne Schwierigkeit vor sich. Soweit bei der Verbrennung mit Chromschwefelsäure brauchbare Resultate erhalten werden konnten (wenn sich die Verbrennungsmischung nach der Verbrennung als rückstandsfrei erwies), zeigten diese mit den bei der anodischen Auflösung erhaltenen gute Übereinstimmung.

Probematerial	Einwage in g	Auswage in g	Gehalt an C in %	Nach dem Chromschwefel- säureverfahren gefunden (Mittel) %
			%	
Siliciumnickel	1,0011	0,0629	1,72	1,71
	1,0017	0,0638	1,74	
Wolframmickel	1,0014	0,0646	1,76	1,76
	1,0023	0,0664	1,80	
Bornickel . .	1,0012	0,0809	2,21	2,22
	1,0002	0,0820	2,24	

b) Direkte Auswage des Kohlenstoffs.

Versucht man den bei der anodischen Auflösung erhaltenen Rückstand nach Abfiltrieren durch einen Goochtiegel, Waschen und Auswagen zur Berechnung des Kohlenstoffs zu verwenden, so bekommt man bedeutend zu hohe Resultate, da ein großer Teil des vorhandenen Siliciums als Kieselsäure, ferner gewöhnlich auch geringe Mengen feiner Nickelteilchen und eventuell auch Mangansuperoxydhydrat vorhanden sind. Zur Reinigung von diesen Beimengungen wurde mit heißer 10%iger Kalilauge und heißer Salpetersäure 1:2 gewaschen. Die dabei erhaltenen Zahlen nähern sich den richtigen Werten wesentlich, fielen jedoch auch bei mehrmaliger Wiederholung des Waschens noch immer zu hoch aus. Wir erhielten z. B. bei Nickel mit 1,83% Kohlenstoff 2,18%, 2,13%. Es gelang uns, in keiner Weise (auch nicht durch Waschen mit heißer Salzsäure) den richtigen Resultaten näherzukommen.

Direkte Verbrennung im elektrischen Ofen.

Eine gleichartige Durchführung wie bei der Bestimmung im Eisen und Stahl, d. h. das Nickel im Ofen über den Schmelzpunkt etwa 1480° zu erhitzen, ist nicht möglich, da bei dieser Temperatur nach unserer Erfahrung Verbrennungsrohre aus den in Betracht kommenden Materialien nicht mehr sicher gasdicht sind, und auch die Heizkörper der elektrischen Öfen solchen Temperaturen kaum lange standhalten.

Nimmt man die Verbrennung bei 1100–1200° vor, wie für Eisen und Stahl in Ledebur's Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien beschrieben ist, so ergibt sich nur eine ganz geringfügige Gewichtszunahme der Absorptionsröhren, das Nickel wird dabei nur oberflächlich oxydiert und blauschwarz. Es ist also der Schluß sehr naheliegend, daß es unter diesen Umständen auch nicht annähernd gelingt, den in der Probe enthaltenen Kohlenstoff zu oxydieren.

Wir versuchten deshalb die Verbrennung unter Zuhilfenahme oxydierender Zumischsubstanzen durchzuführen und verwendeten dabei Bleisuperoxyd, Kaliumbichromat, Kaliumbichromat gemischt mit Kaliumhydrosulfat, Kobaltoxyd und schließlich ein Gemisch von Aluminiumpulver, Aluminiumoxyd und Bleisuperoxyd. In keinem Fall wurden zufriedenstellende Ergebnisse erreicht, immer fehlte ein oft beträchtlicher Teil Kohlendioxyd.

Eine andere Erklärungsmöglichkeit für dieses Versagen ist die Bildung von Kohlenoxyd. Bestimmt man nach Ledebur den Kohlenstoffgehalt im Eisen im elektrischen Ofen und läßt man dabei den Sauerstoffstrom ziemlich langsam durch die Apparatur gehen, so ergeben sich bedeutende Verluste durch Kohlenoxydbildung. Bei Nickel ist zwar auch dann ein größerer Sauerstoffmangel nicht denkbar, da zur Oxydation des Metalls nur ziemlich geringe Mengen verbraucht werden. Rascheres Durchleiten von Sauerstoff ändert daher in diesem Falle auch gar nichts. Daß der Kohlenstoff dabei aber doch verbrannte, war leicht nachzuweisen, indem die im elektrischen Ofen geglühte Probe möglichst zerkleinert mit Chromschwefelsäure im Corleis zersetzt wurde. Es ergab sich in keinem Fall eine Gewichtszunahme der Absorptionsrohre, größer als bei Blindversuchen. Der Kohlenstoff konnte also nur als Kohlenoxyd die Apparatur verlassen, und eine nachträgliche Oxydation mußte erfolgt haben.

Führt man, wie schon früher erwähnt, ein zusammengerolltes Platin drahtnetz in das Verbrennungsrohr so ein, daß es gerade noch in der Glühzone liegt, so erhält man Ergebnisse, die sowohl untereinander als auch mit den durch Verbrennung mit Chromschwefelsäure ermittelten völlig übereinstimmen. Die Form, in der das Nickel dabei vorliegt, ist nicht von Einfluß, z. B. wird auch aus 1–2 mm starken Bohrspänen der Kohlenstoff sehr rasch restlos herausgebrannt. Dieses Ergebnis bestätigt die Richtigkeit der kurzen, auf Nickel bezüg-

lichen Anmerkung in Bauer-Deiß, Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl, 2. Aufl., S. 144. Die Verfasser geben für die Kohlenstoffbestimmungen im Eisen und Stahl eine Füllung des Rohres nach dem Verbrennungsschiffchen mit Kobaltoxyd in 2–6 cm langer Schicht innerhalb des Ofens und einem Gemisch von Kaliumbichromat und Kaliumchromat außerhalb des Ofens an. Die Verwendung des Platin drahtnetzes ist unseres Erachtens insbesondere im Betriebslaboratorium wesentlich handlicher; ob es sich auch bei Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Stahl bewährt, wäre noch festzustellen. Das von uns verwendete Drahtnetz ist von derselben Stärke wie bei Netzelektroden, quadratisch von etwa 4½ cm Seitenlänge; es wurde längs einer Mittellinie zusammengelegt und der Schmale Seite nach gerollt. Dieser Zylinder hat die Bohrung des Verbrennungsrohres möglichst auszufüllen. Das Platinnetz erleidet bei den Verbrennungen keinerlei Verschleiß oder Veränderungen, da es nach einer großen Anzahl von Bestimmungen genau dasselbe Gewicht aufwies wie vorher.

Bei Beschickung des Verbrennungsofens führt man zuerst (wenn eine Marsofentype vorliegt) von der einen Seite das Thermoelement in das Schutzrohr ein und schließt das Rohr dort, dann schiebt man von der anderen Seite das Schiffchen (7½ cm lange fassen bis zu 5 g Nickel) bis zur Ofenmitte und läßt dann das Platinnetz folgen, so daß dessen äußeres Ende mit dem Ofenende abschneidet. Vor der Verwendung glüht man den Platin drahtzylinder gut aus. Aufmerksamkeit ist auch darauf zu verwenden, daß mit dem Drahtnetz keine an der Rohröffnung haftenden, vom Kautschukstopfen stammenden Gummipartikel ins Rohrinnere gebracht werden.

Zur Durchführung der Verbrennung hält man 10–15 Minuten die Temperatur auf 1150–1200° und läßt dann nach Ausschalten des Stromes den Sauerstoff noch etwa zehn Minuten durchstreichen. Der Sauerstoffstrom kann während der ganzen Verbrennung gleichmäßig langsam durchgeleitet werden. Die Absorptionsröhren werden in der üblichen Anordnung verwendet. Da Nickel gewöhnlich schwefelhaltig ist, wird auch ein U-Rohr mit trockener Chromsäure eingeschaltet. Nachstehend einige Resultate zum Vergleich mit den Ergebnissen der Chromschwefelsäuremethode.

Probematerial	Einwage in g	Auswage in g	Gehalt an C in %	Nach dem Chromschwefel- säureverfahren gefunden (Mittel) %
			%	
Kohlenstoff . .	1,0073	0,0681	1,84	1,83
	1,0007	0,0676	1,84	
Nickel II . .	5,000	0,0237	0,129	0,128
	5,000	0,0233	0,127	
Nickel III . .	4,738	0,0087	0,050	0,050
	5,021	0,0084	0,046	
Gußnickel . .	5,020	0,0181	0,098	0,098
	5,012	0,0188	0,102	

Die angeführten Zahlen zeigen, daß die Methode sehr genaue Werte liefert. Sie kann ebenso schnell wie bei Eisen und Stahl durchgeführt werden. Fehlerhafte Ergebnisse sind bei Einhaltung der vorgenannten Bedingungen fast ausgeschlossen.

Es existieren noch einige andere Methoden zur Kohlenstoffbestimmung in Nickel, z. B. Verbrennung nach Abscheidung des Kohlenstoffs durch Zusammenschmelzen des Nickels mit Zinn, doch sahen wir von einer Überprüfung aus dem Grunde ab, weil sie zur Erzielung genauer Resultate zu wenig Aussicht boten. [A. 212.]

Sonderausstellung der Fachgruppe für chemisches Apparatewesen auf der Achema in Hamburg 1922.

Von Dr. HANS WOLFF.

(Eingeg. am 14.9.1922)

Der Gedanke, die Laboratoriumsgerätschaften zu normieren, hat noch nicht lange bei den beteiligten Kreisen Fuß gefaßt. Auf der einen Seite sah man wohl ein, daß es von Nutzen sein müsse, wenn man die häufig gebrauchten Gefäße und Apparaturen in stets gleichartiger Ausführung erhalten und ohne langes Suchen etwa einen Teil einer größeren Apparatur ohne weiteres ersetzen könnte, anderseits aber fürchtete man gerade in den Chemikerkreisen, also bei den Verbrauchern, daß die Arbeit durch die Normalisierung beeinträchtigt, die Auswahl verkleinert und die Hilfsmittel beschränkt würden.

Nun ist eine gewisse Beschränkung allerding nötig, jedoch nur insofern, als bisher eine Unzahl der verschiedenen Gebrauchsgegenstände wie Kolben, Bechergläser usw. existierte, die vielfach nur geringe Abweichungen voneinander aufwiesen. Verlangt man aber von den Fabrikanten, und das ist ja das A und O einer Normierung, daß er seine Erzeugnisse mit größtmöglicher Genauigkeit herstellt, so muß man auch ihm einen Vorteil lassen. Und dieser Vorteil kann nur der sein, alles das aus der Normierung fortzulassen, was im Massenverbrauch nicht unbedingt erforderlich ist. Alle Arten von Spezialapparaturen, soweit sie nicht etwa schon, wie der „Engler-