

Gegenüber dieser Bereicherung mit künstlichen unorganischen Farben blieb die Darstellung neuer Pflanzenfarbstofflacke entschieden weit zurück. In einem 1833 bei Gottf. Basse in Quedlinburg erschienenen Büchlein „Praktisches Handbuch der Farbenbereitung“ von dem Farbenbereiter und Maler Claude Perrot (2. Aufl., 196 S. kl. 8<sup>o</sup>) ist in vier Teilen die Kunst, allerlei Malerfarben zu bereiten, mit neuen Erfindungen und Verbesserungen, beschrieben. Von Pflanzenfarben nennt er: Schwertlilienblüten, Indigo, Berliner Rot aus Krapp, Wiener Lack aus Fernambukholz, Kugellack aus Brasilienholz, Ochsenzungenwurzel (*anchusa tinctoria*), Eschenzweigerinde, Ahornzweigerinde, Franzbeeren (*grains d'Avignon*), Akazienblumen, Birkenblätter, Olean, Curcuma, Wau (Waid). Roßkastanienrinde, Welschnußschalen, Pflaumenbaumrinde, Kampescheholz, Kreuzbeeren, Drachenblut, Kornblumen, Quercitronrinde, Kermesbeeren, Berberitzenholz, Algen, Blaukraut (Rotkraut).

Von tierischen Farbstoffen finden sich die Vorschriften für Cochenillelacke, als Ersatz dafür aus Insekten des Fieber- oder Mutterkrauts (*matricaria parthenium*), Ochsen-galle, und ein brauner Saft aus den Bruststücken der Maikäfer.

Der vierte Abschnitt enthält unter andern Herrn Prof. C. C. Gmelins wichtige Entdeckung eines Verfahrens, das Ultramarin künstlich darzustellen, sowie das Schreiben des Herrn Guimet an Herrn Gay-Lussac über Fabrikation des Ultramarins, ferner Vorschriften für Bereitung von Scheeles und von Schweinfurter Grün.

Das zu Anfang des 19. Jahrhunderts aus Indien eingeführte Indischgelb, dessen Natur lange rätselhaft blieb, ist nicht erwähnt.

Ich habe absichtlich dieses Werkchen aufgeführt, weil es noch keinen Hinweis auf die neue Entwicklung der Farbenherstellung — auf die künstlichen organischen Farbstoffe enthält. Zwar scheint 1799 (?) von Welter schon Pikrinsäure hergestellt worden zu sein, und bald folgte Scheele mit dem Murexid, beide aber fanden keine Verwendung. Runge's Rosolsäure war als Farbstoff nicht geeignet. Die nun folgende Entwicklung der Teerfarbchemie ist bekannt. Den Malfarben führte sie nur im Alizarin und reichlich später erst in einigen Azofarbstoffen und der Indigogruppe brauchbare Neuerungen zu.

Im Gegenteil, man möchte sagen, die Entdeckung dieser farbenprächtigen, aber teilweise hochgradig unbeständigen Farbstoffe war für die Maltechnik ein Nachteil, weil sie vielfach ohne genügende Prüfung auch für deren Zwecke angepriesen, und was noch schlimmer war, ohne Bekanntgabe zu „Schönungen“ von Erd- und anorganischen Farben benützt wurden. Es können davon auch die prächtigen Farbstoffe Uranin, Eosin, Erythrosin, Rhodamin nicht ausgenommen werden, die als geschönte Zinnober und Antizinnober manche Bilder, darunter solche Makarts, schädigten.

Dem weiteren Eindringen ungeprüfter Teerfarbstoffe in die Künstlerfarbenskala wurde nach langjährigen Bemühungen der deutschen Gesellschaft für rationelle Malverfahren in München durch den Antrag Marr auf dem Farbenkongreß Hannover 1907 unter Zustimmung der größeren Teerfarbenfabriken ein Halt geboten. Für Anstrichfarben wurde die Kennzeichnung einer Schönung der Teerfarbstoffeigenschaft als Ziel der Bestrebungen um das deutsche Farbenbuch aufgestellt. Die Durchbrechung der Vereinbarungen durch die Künstlerölfarben nach Ostwald und überhaupt die Teerfarbstoffe der Ostwaldschen Farben sind Ursache des neuen Rufes nach einem Künstlerfarbengesetz.

Gegenüber dieser überreichen Bewegung auf dem Gebiete der Farben war der Zuwachs an Binde- und Lösemitteln recht bescheiden. Der Weltverkehr brachte der Farben- und Lackindustrie eine Reihe fossiler Hart- oder Edelhharze in den verschiedenen Kopalsorten; ferner das amerikanische Terpentinöl und Harz in großen Mengen.

Der echte Japan- oder Rhuslack führte sich nicht ein, dagegen erlangte das chinesische Holzöl und das mandchurische Sojabohnenöl technische Bedeutung. Aus den Versuchen, die Fichtenharze zu härten, entwickelte sich allmählich eine Synthese künstlicher Harze, deren jüngste Sprossen die Cumaronharze der Kriegszeit waren. Auch die lösliche Cellulose findet immer mehr technische Verwendung. Von den Lösungsmitteln sind die Versuche, Kienöl zu verbessern, dann die Schwerbenzine, endlich die neuen hydrierten Naphthaline, Tetralin, Heptalin, Dekalin zu nennen, während die Chlorhydrine, Tetrachlorkohlenstoff unter andern nur beschränkte Anwendung fanden, um Hartharze ohne starkes Schmelzen zu lösen.

In der Künstlerwelt wurde um 1890 die Einführung von Petroleum als Verdünnungsmittel durch den Kunstmaler Ludwig, Rom, zu einem umstrittenen Ereignis, da sich Ludwig auf alte Quellen (*olio di sasso*) stützte. Weil damit gemalte Bilder teilweise sehr rasch Verfallserscheinungen zeigten, sind die Petroleumfarben wohl ziemlich außer Gebrauch gekommen.

Das gleiche gilt von Farben, die mit Spiköl oder mit Koparivaöl streichfertiger zu machen versucht wurden, ebenso von verschiedenen fragwürdigen Temperafarben (Pereira, Syntonos). Von den übrigen Bindemitteln ist als neu das Wasserglas zu erwähnen, das N. v. Fuchs und Schlotthauer 1842 als Stereochromie, später Keim als Mineralmalerei einführten. Mehrfach wurden Kaseiopräparate und mit diesen gemischte Farben für Wandmalerei, auch mit wechselndem Erfolg, benutzt. Großen Umfang hat die Herstellung und Verwendung von sogenannten Pflanzenleim, mit Alkalien aufgeschlossene Stärkemehle, an Stelle von Kleister und von tierischen Leim genommen. Selbst bei diesen verhältnismäßig einfach vom Verbraucher herzustellenden Bindemitteln hat also Fabrikation und kaufmännische Rührigkeit den Sieg davongetragen.

Und hierin liegt eben das Geheimnis. Die Menschheit ist bequem geworden, sie hat sich an die Arbeitsteilung gewöhnt, läßt sich ihre Geräte und Werkstoffe gebrauchsfertig in die Hand drücken, um ihren Teil der Arbeit ohne diese unbequemen Vorarbeiten zu erledigen; im Fluge des Geistes und der Hand nicht durch handwerkliche Vorbereitungen gehindert zu sein. Es ist richtig — es spart Zeit und Geist — aber es entfremdet Verbraucher und Material, schafft den Boden zu Mißverständnissen, zu Übervorteilungen, zu falscher Verwendung. Die Folge dieser Werkstoffentfremdung ist dann der Verfall der Maltechnik und der frühzeitige Ruin der Malwerke. Es wird also erst recht des Zusammenwirkens von Wissenschaft, Industrie, Malern und Gemäldepfleger bedürfen, um in den Malfarben von heute Werkstoffe zu erhalten, welche das in sie gesetzte Vertrauen der Verbraucher nach keiner Seite enttäuschen. [A. 8.]

## Beiträge zur Qualitätsstahlanalyse. I. Kohlenstoff.

Von Ing. ALFRED KROPP, Wien.

Allgemeine Bemerkungen. Die Verbrennungsöfen. Porzellanrohre und Schiffchen. Die Verbrennung selbst. Zuschläge und Oxydationskörper. Die Absorption der Verbrennungsgase. Besprechung schwierig zu verbrennender Legierungen. Andere Verfahren. Physikalische Proben.

(Eingeg. 19./1. 1923.)

### Einleitung.

In zwangloser Reihenfolge sollen hier die auf dem Gebiete der Qualitätsstahluntersuchung bekanntgegebenen Untersuchungsverfahren nach den einzelnen Elementen geordnet, kritisch gesichtet und besprochen werden.

Ich habe es mir hierbei zur besonderen Aufgabe gemacht, soweit irgendwie angängig, die veröffentlichten Methoden von besonderem Werte selbst zu erproben und so ihren Wert für die Praxis festzustellen. Durch kritiklose Übernahme von Veröffentlichungen finden mitunter gemachte Irrtümer in die Lehrbücher Eingang und sind aus diesen dann nur schwer herauszubringen.

Der Ausarbeitung neuer Methoden sind für die Zukunft Grenzen gesetzt, da die Anwendung der chemischen, wie auch der physikalischen Eigenschaften, der für die Stahluntersuchung in Betracht kommenden Elemente für die brauchbare Analyse praktisch nahezu erschöpft ist. Nicht immer sind die neuesten Methoden die besten, und oft greift der Stahlwerkschemiker nach einigen Mißerfolgen, zum bewährten älteren Untersuchungsverfahren zurück.

Den neuzeitlichen technischen Anforderungen entsprechend, sind die heutigen Methoden neben Exaktheit ganz besonders auf Schnelligkeit eingestellt und nach dieser Richtung sind auch die meisten neuen Verfahren ausgearbeitet. Die gravimetrischen Methoden treten daher den titrimetrischen gegenüber zurück. Bei den letzteren selbst muß man heute zwischen solchen, die mit theoretischem Wirkungswert (Titer) — kurz als Leitmethoden bezeichnet — und jenen die mit empirischem Wirkungswert, das ist auf Grund einer Leitprobe von bekanntem Gehalte eingestellten Titer, arbeiten, unterscheiden.

Da in den verschiedenen Stahlwerkslaboratorien verschiedene Methoden für die Untersuchung ein und desselben Elementes in Anwendung kommen, so wäre anzustreben, daß sich berufene Vertreter, in Kommissionen vereinigt, mit der Vereinheitlichung der Untersuchungsmethoden befassen mögen, die nur allein für die öffentliche Untersuchung Geltung hätten. Es sei hier nur auf die besonderen Arbeiten und Leistungen des Verbandes für Materialprüfung, der Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute und des Vereins deutscher Chemiker hingewiesen.

### Über die Probennahme.

Mit der Probennahme des Stahles und seiner Rohmaterialien befaßt man sich in den entsprechenden Lehrbüchern eingehend Ledebur,

Wedding und Bauer. Besonders letzterer behandelt dieses Kapitel eingehender<sup>1)</sup>.

So erstrebenswert sein Vorschlag ist, zur Probenentnahme das Bohren und Abdrehen des Untersuchungsmateriales zu vermeiden und für die Durchschnitsanalyse nur Späne zu verwenden, die durch Hobeln über den ganzen Querschnitt der Probe erhalten wurden, so läßt sich dies in Stahlwerkslaboratorien nicht in jedem Falle anwenden, da dadurch viel kostbare Zeit verloren ginge. Für die Spantnahme von Schnellproben wird wohl weiter das Bohren in Verwendung bleiben. Um jedoch die Fehler, die durch die örtliche Anreicherung (Seigerung) von Elementen entstehen, und damit eine ungleiche chemische Zusammensetzung des Materiales bedingen, möglichst auszuschalten, sei empfohlen, das Probestück möglichst flach auszuschnieden und nach entsprechender Reinigung der Oberfläche mit einem breiten Bohrer anzubohren. Was das Bohren selbst betrifft, so soll das Probestück, um davon gute, stückige und feine Untersuchungsspäne zu bekommen, mit einem harten Bohrer aus Schnelldrehstahl gebohrt werden. Bohrer aus niedrig legiertem Materiale (die üblichen Spiralbohrer) liefern dünne, spiralförmige, lange Späne, die sich zur Untersuchung wenig eignen und speziell für die Kohlenstoffbestimmung noch durch Klopfen nachbehandelt werden müssen.

### 1. Kohlenstoff.

#### a) Chemische Proben.

Bestimmung durch direkte Verbrennung im Sauerstoffstrome.

Da die Bestimmung des Kohlenstoffes in Qualitätsstählen zu den wichtigsten Untersuchungsmethoden gehört, so sei dieses Verfahren besonders genau behandelt, um so mehr als in den bis heute bekannten Abhandlungen über die Bestimmungsmethode des Kohlenstoffes durch Verbrennung im Sauerstoffstrome sich gegenseitig widersprechende Vorschläge vorfinden. Selbst in den bekanntesten Lehrbüchern sind einige Irrtümer vorhanden, die notwendig widerlegt werden müssen.

Das Verfahren der trockenen Verbrennung im Sauerstoffstrome, heute allgemein unter dem nicht ganz zu Recht stehenden Namen Marsprobe verbreitet, war dazu geeignet, die früher ausschließlich angewandten langwierigen und kostspieligen Verfahren der nassen Verbrennung, einschließlich der Lösungsmethoden, zu verdrängen. Vereinzelt und insbesondere noch in wissenschaftlichen Instituten bedient man sich letzterer Verfahren zu Vergleichs- und Kontrollzwecken. Die Idee der trockenen Verbrennung im Sauerstoffstrome ging wohl von der Elementaranalyse aus, jedenfalls führen die Versuche hierzu in die 40er Jahre<sup>2)</sup> des vorigen Jahrhunderts zurück. Daß die-e Versuche keinen Erfolg hatten, ist auf die mangelhaften technischen Behelfe, die zu die-em Verfahren notwendig waren, zurückzuführen. Mit dem Verfahren von Regnault befaßten sich daraufhin unter andern Tosh<sup>3)</sup>, Justum<sup>4)</sup>, Lorenz<sup>5)</sup>, Hempel<sup>6)</sup> und Förster<sup>7)</sup>, die, wie Regnault, mit einigen Abänderungen unter gleichem Zusatz von Bleichromat im Sauerstoff- oder Luftstrome im gewöhnlichen Elementarverbrennungssofen die feinst zerkleinerte Substanz mit verschiedenem Erfolg verbrannten. Johnson<sup>8)</sup> wandte als er-ter einen elektrisch geheizten und anstatt eines Porzellanrohres ein Quarzrohr, an. Blount und Levy<sup>9)</sup>, die nach dem Johnsonschen Verfahren arbeiteten, leiteten die Verbrennungsgase über erhitzten platinieren Quarz. Isham und Aumer<sup>10)</sup> erhielten gegenüber dem nassen Verfahren um nur ganz wenig höhere Resultate, was schon auf die Verlässlichkeit der Verbrennungsmethode im Ofen hinwies. Mit der Einführung des elektrischen Verbrennungsofens<sup>11)</sup> und temperaturbeständiger Porzellanverbrennungsröhren wurden die größten technischen Schwierigkeiten überwunden und damit die ursächlichsten Hindernisse, die der allgemeinen Einführung dieses Verfahrens entgegenstanden, beseitigt. Mars<sup>12)</sup> änderte die ursprüngliche Neumannsche Form des elektrischen Verbrennungsofens ab und gab einige Anleitungen, um die Bestimmung in recht kurzer Zeit ausführen zu können. In den Grundzügen ist der von ihm und von anderen Autoren<sup>13)</sup> angegebene Arbeitsvorgang bis heute, trotz viel-

facher anderer Vorschläge, beibehalten worden. Die verschiedenen Abänderungsvorschläge sollen bei den einzelnen Abschnitten angeführt und eingehend besprochen werden.

Kurz zusammengefaßt, wird die Bestimmung für normale Stahlqualitäten heute allgemein in der Weise durchgeführt, daß die in ein Porzellanschiffchen eingewogene, möglichst fein zerkleinerte Substanz mit oder ohne Zusatz eines Sauerstoffübertragers in ein Porzellanrohr das durch einen elektrischen Widerstandsofen auf etwa 900° C erhitzt ist, eingesetzt und bei nun steigender Temperatur im Sauerstoffstrome, dessen Zufuhr je nach dem Grade der Verbrennung verstärkt wird, verbrannt wird. Die Temperaturerhöhung wird bis 1150° C vorgenommen. Die gasförmigen Verbrennungsprodukte werden entweder in entsprechenden Absorptionsgefäßen aufgefangen und durch Wägung oder titrimetrisch bestimmt. Auch gasvolumetrisch wird das Resultat ermittelt. Um allenfalls durch unvollständige Verbrennung gebildetes Kohlenoxyd in Kohlensäure überzuführen, werden die Verbrennungsgase mitunter über eine Schicht erhitzten Kupferoxydes oder über Platin geleitet. Die aus dem Schwefel der Probe gebildeten Verbrennungsprodukte SO<sub>2</sub> und SO<sub>3</sub> werden durch gewisse Chromverbindungen zurückgehalten.

Die ursprünglichen Formen der Neumannschen und Marsschen Verbrennungsofen hatten als elektrischen Widerstand Platinfolie, die um das Heizrohr gewickelt war. Mit der Beschädigung des Verbrennungsofens war auch der Heizwiderstand außer Betrieb gesetzt. Heräus stellte später Öfen mit auswechselbaren Heizspulen her, die aus stark feuerfester Masse (Marquartsche Masse) bestanden und in welche der Heizwiderstand in Form von Platindraht spiralförmig eingeformt war. Der Heizwiderstand war vom Verschleiß der Verbrennungsofen unabhängig. Diese Form der Heizspulen ist bis heute beibehalten. Die Platinknappheit während des Krieges zwang die Hersteller dieser Öfen, anderes Widerstandsmaterial herzustellen. Unter dem Namen Siliciumkörper brachte Heräus einen aus Siliciumcarbid (Carborundum) spiralförmig gewundenen Heizkörper in den Verkehr. Weite Verbreitung fand die von Seibert<sup>14)</sup> angegebene Ofenkonstruktion, bei welcher als Heizwiderstand zwei horizontal gelagerte Siliciumcarbidwiderstandsstäbe benützt werden. Die röhrenförmige Form der Heräusschen Heizkörper haben den Nachteil, daß an diesen die Verbrennungsröhren, die bei der hohen Temperatur oft weich werden und sich nach abwärts krümmen, ankleben. Man kann die angebackenen Röhren wohl auf die Weise von der Heizspule loslösen, daß man den Ofen auf über 1200° C erhitzt und nun das vollkommen erweichte Porzellanrohr herauszieht, es bleiben aber doch stets kleine Porzellanpartikelchen an der Widerstandspule kleben, an welche dann das nächste Porzellanrohr um so leichter anbackt. Durch bleibendes Unterstützen der Röhre beiderseits außerhalb des Ofens wird zum allergrößten Teil dieser Nachteil behoben. Die Seibertischen Öfen mit horizontalen Widerstandsstäben haben darunter nicht zu leiden, doch besitzen sie einen anderen Fehler, der eine ständige Klage der Chemiker ist<sup>15)</sup>. Die um die Widerstandsstäben angelegten eisernen Kontaktschellen brennen durch und oxydieren auch stark infolge Warmwerdens der Enden. Die stark oxydierten Schellen führen den Strom nur mangelhaft zu, und an den durchgebrannten Stellen wächst der Leitungswiderstand und somit der Stromverbrauch, infolge Zersetzung des Siliciumcarbides, so daß die Enden zum Glühen kommen, während die Teile innerhalb des Ofens kalt bleiben. Durch schlechtes Anpassen der Schellen an den Heizstäben entstehen auch an einigen Stellen Zwischenräume, an welchen nun kleine Lichtbögen sich bilden, die das Durchbrennen der Schellen herbeiführen. Metallschellen weisen denselben Übelstand auf und oxydieren obendrein leichter. Um diesem Übelstande abzuwehren, kann man eigens zugerichtete Kontaktschellen, die den Strom nicht über die ganze Fläche, sondern an einzelnen Stellen über Linien zuführen<sup>16)</sup> anwenden. Die Schelle bestehe aus einem gebogenen Kupfer- oder Eisenblech K. An den Stellen a b c sind in der ganzen Länge des Bleches, im Querschnitt halbkreisförmige oder dreieckige Silberstäbchen S mittels kleiner Schraubchen oder durch Anlöten befestigt. Auch an den Schwänzen z sind als Kontaktflächen Silberplättchen eingelegt. Diese Silberplättchen sind jedoch nicht unbedingt nötig. C ist der Carborundumstab, um welchen der Bügel gelegt wird. Diese Schellen leiten den Strom gut zu, vermeiden ein Funkensprühen und somit ein Durchbrennen der Schellen. Der Stromverbrauch, am Ofen selbst gemessen, beträgt ständig bei 125 Volt, etwa 5 Ampère. Innerhalb etwa 10 Minuten nach Einschalten des Stromes ist der Ofen etwa 800° C heiß, so daß mit dem Arbeiten bereits begonnen werden kann.

<sup>1)</sup> Bauer-Deiß, Probennahme und Analyse von Eisen und Stahl.

<sup>2)</sup> Regnault, Jahresber. üb. den Fortschritt d. Chem. u. a. W. 1841, S. 187; Kudernatsch, J. f. pr. Ch. 1847, S. 499.

<sup>3)</sup> Tosh, Ztschr. f. anal. Chem. 1868, S. 498.

<sup>4)</sup> Justum, Jahresber. 1880, S. 1170.

<sup>5)</sup> Lorenz, Ztschr. f. angew. Chem. 1893, S. 395.

<sup>6)</sup> Hempel, Berg- u. hüttenm. Ztg. 1894, S. 244.

<sup>7)</sup> Förster, Ztschr. f. anorg. Chem. 1893, S. 274.

<sup>8)</sup> Johnson, Zentralbl. 1908, II, S. 199.

<sup>9)</sup> Blount u. Levy, Zentralbl. 1909, I, S. 1349.

<sup>10)</sup> Isham u. Aumer, J. Am. Chem. Soc. 1908, S. 1207.

<sup>11)</sup> Neumann, Stahl u. Eisen 1908, S. 130.

<sup>12)</sup> Mars, Stahl u. Eisen 1909, S. 1155.

<sup>13)</sup> Siehe Müller u. Diethelm, Ztschr. f. angew. Chem. 1910, S. 2114/23 u. Augustin, Ztschr. f. angew. Chem. 1911, S. 1800/1803.

<sup>14)</sup> Seibert, Chem. Ztg. 1917, S. 200; siehe auch Chem. Ztg. 1921, S. 797.

<sup>15)</sup> Stahl und Eisen 1920, S. 936; Chem.-Ztg. 1921, S. 797.

<sup>16)</sup> Kropf, Chem.-Ztg. 1921, S. 993.

Abweichend von der bisher gebräuchlichen Art wird bei den Seibertöfen das Thermolement durch den Mantel radial in den Heizraum eingeführt. Damit ist neben Schutz vor Beschädigung des Elementes auch eine Ersparnis am Thermolementmaterial verbunden, da dieses sehr kurz gehalten sein kann. Zu beachten ist jedoch, wie durch Messungen festgestellt wurde, die Temperaturdifferenz innerhalb des Heizrohres und des Verbrennungsrohres. Durch die beständige Luftzirkulation ist die Temperatur im Heizraum um etwa 50–80° C niedriger als im Verbrennungsrohr selbst. Hat man sich auf einen Ofen eingearbeitet, so kann bei den Heräus- wie auch bei den Seibertöfen das Thermolement weggelassen werden. Mit einiger Übung ist die jeweilige Temperatur des Ofens leicht genau zu schätzen. Zur selbsttätigen Temperaturregelung an elektrischen Widerstandsöfen benutzt Haagn<sup>17)</sup> die Änderung des Widerstandes des Ofenkörpers. Durch einen Zeitschalter wird der Strom nach Erreichung eines bestimmten Widerstandes (bestimmte Temperatur) auf bestimmte Zeit ausgeschaltet. Die selbsttätige Einhaltung von bestimmten Temperaturen hat sich nach Angaben des Verfassers bestens bewährt.

Andere elektrische und sonstige Verbrennungsöfen, die im Laufe der Zeit angegeben wurden, die aber sonst weiter keine Verbreitung gefunden haben, sind im Nachstehenden angeführt. De Nolly<sup>18)</sup> verbrennt die Substanz in Sauerstoffatmosphäre in einem Erlenneyerkolben mittels elektrischen Funkens. Warren I. Kelter<sup>19)</sup> verwendete zur Verbrennung ein besonderes Platinrohr. Mahler und Goutal<sup>20)</sup> führen die Bestimmung für Stahl und Ferrolegierungen in der kalorimetrischen Bombe mit komprimiertem Sauerstoff durch. Die Umständlichkeit dieses Verfahrens ergibt sich von selbst. Ch. M. Johnson<sup>21)</sup> preist einen elektrisch geheizten Muffelofen von geringen Anschaffungskosten an. Einen Ofen besonderer Konstruktion mit Platinmuffel führte E. Szász<sup>22)</sup> aus. Abgesehen von der Kostspieligkeit dieses Ofens ist auch auf die Gefahr hingewiesen, der die Platinmuffel durch verspritzende oder überkriechende Schlacke, trotz Anwendung aufsaugender Mittel, ausgesetzt ist. Ein Verbrennungsrohr aus Quarz, um welches der Widerstandsdraht direkt gewunden ist, verwendete L. Jackson<sup>23)</sup> zur Schnellkohlenstoffbestimmung im Stahl. Weiter beschreibt C. J. Rottmann<sup>24)</sup> einen elektrisch geheizten Röhrenofen. In neuester Zeit ließ sich A. Sulfrian<sup>25)</sup> einen mit Gas geheizten Ofen für Temperaturen über 1000° C schützen. Andere, auch für andere Zwecke gebräuchliche Verbrennungsöfen wären die Kryptolöfen, die Kohlegrieß als elektrischen Widerstand benutzen, und Öfen, bei welchen der elektrische Widerstand durch Nickel-Chrom-, (Nickelin)- und andere Legierungen, die in Drahtform um die Heirspule gewickelt sind, erzeugt wird, zu nennen. Letzere sind auf die Dauer für hohe Temperaturen (über 1000° C) nicht zu verwenden, da das Widerstandsmaterial durch Oxydation, vor welcher es schwer zu schützen ist, unwirksam wird.

Trotz der heute hervorragenden Qualitäten der Porzellanröhren als Verbrennungsröhren, muß man doch mit einem ziemlich großen Verschleiß dieser rechnen. Die Ursache dieses Verschleißes liegt weniger in der Qualität des Porzellans als in den unvermeidlichen Übelständen, die sich während der Verbrennung ergeben. Porzellanrohre gleicher Qualität halten bis zu 50 Verbrennungen aus, mitunter sind aber die Rohre auch schon nach 2–3 Bestimmungen unbrauchbar. Bei der Verbrennung der Proben ohne Zusätze verspritzen die Schlacken und legen sich am oberen Rohrrinnen an. Nach einigen Bestimmungen ist die angelegte Schicht so stark, daß ein neues Schiffchen nicht mehr eingeschoben werden kann. Überkriechende Schlacken kleben das Schiffchen an das Rohr an. In solchem Falle verhalten sich die Proben mit den verschiedenen Zuschlägen verschieden. Bei leicht schmelzenden Zuschlägen wie Kupferoxyd, Bleioxyd und Wismutoxyd erhöht man zweckmäßig die Temperatur, um das angebackene Schiffchen aus dem Rohrrinnen zu entfernen. Bei anderen Zuschlägen wie,  $\text{Co}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  usw. läßt man das Rohr erkalten und stößt hierauf das Schiffchen heraus, wobei sich die Schlacke durch Abspringen löst. Solche gereinigte Rohre sind noch beschränkt anwendbar, doch ist die Sicherheit des Arbeitens mit solchen Röhren recht gering, da an den verschlackten Stellen immer ein Springen des Rohres zu befürchten ist.

Mehrfach wurde die Diffusion von Gasen aus unglasierten Porzellanröhren erwähnt. Gabler<sup>26)</sup> schreibt sogar über erhebliche Diffusion von Kohlendioxyd und Kohlenmonoxyd von außen in das Innere der Verbrennungsröhre bei Benützung von Carborundumwiderstandsöfen. Diese Angaben einer sorgfältigen Prüfung unterzogen ergaben, daß eine Diffusion der Verbrennungsgase aus dem Rohre heraus nach sehr langer Einwirkungsdauer und hoher Temperatur wohl meßbar eintritt, jedoch in der kurzen Zeit des Bestimmungsvorganges nicht nennenswert ist. Dasselbe gilt von der Diffusion von Gasen in das Innere der Rohre. In Tabelle 1 sind die Zunahmen an Kohlendioxyd in Natronkalkröhren angegeben, die bei verschiedenen Versuchsbedingungen über die Diffusion der Gase erhalten wurden.

Zahlentafel 1.

Probe	$\frac{1}{2}$ stündig. Einwirkung bei mäßigem Gasstrom	Der Gasstrom wurde zeitweil. unterbrochen, um eine Diffusion von außen zu ermöglichen	1stündige Einwirkung bei hoher Temperatur und unterbrochenem Gasstrom
	g	g	g
1	0,0003	0,0004	0,0007
2	0,0001	0,0000	0,0002
3	0,0006	0,0004	0,0006
4	0,0004	0,0007	0,0003
5	0,0003	0,0005	0,0005

Diese erhaltenen Zahlen liegen innerhalb der üblichen Wägungsfehler und lassen auf keine merkbare Diffusion schließen. Natürlich wurde der Gasstrom noch über erwärmtes Kupferoxyd geleitet. Es ist auch schwer anzunehmen, daß von außen in das Innere des Rohres eine Diffusion stattfindet, da ja während der Bestimmung darin ein mäßiger Druck herrscht. Vorstehende Zahlen scheinen dies auch zu bestätigen.

Die Lebensdauer der Verbrennungsröhre kann auch durch sorgfältige Auswahl der Verbrennungsschiffchen erhöht werden. Dünnwandige Schiffchen schmelzen leicht bei der hohen Reaktionswärme durch und lassen die Schlacke ausfließen. Auch kommen Schiffchen mit stark eingepreßter Firmenmarke in den Handel. Durch die dadurch erzeugte Querschnittsdifferenz im Porzellan kommt das Schiffchen an solchen Stellen leicht zum Reißen, da die Erwärmung ungleichmäßig ist, und das Schiffchen bäckt an. Die besten Erfahrungen werden mit Schiffchen von 75 mm Länge (ohne Ohr gemessen) 12 mm Breite, 7 mm Höhe und gleichmäßiger Wandstärke von 2 mm, aus Hartporzellan hergestellt, gemacht. Der besondere Vorteil des Arbeitens mit Zuschlägen, in bezug auf die Haltbarkeit der Rohre, sei weiter unten behandelt.

Die Verbrennung der Untersuchungsproben ist verschieden, je nach der Temperatur und je nach der Art des Probenmaterials. Bei niedriger Temperatur setzt die Verbrennung erst nach geraumer Zeit ein und ist weniger lebhaft. Bei höheren Temperaturen setzt die Verbrennung mitunter sogleich nach dem Schließen des Ofens ein und geht unter starker Lichterscheinung und Rauchtentwicklung (Eisenoxyd und Oxyde des Zuschlages) vor sich. In keinem Falle verbrennt die ganze Masse plötzlich, sondern die Verbrennung schreitet allmählich von der heißeren zur kälteren Stelle, das ist der Sauerstoffeintrittsstelle, vor. Kohlenstoffarme Stähle verbrennen träge, kohlenstoffreiche bald nach dem Einsetzen und unter lebhaftem Funken sprühen. Stähle, die mit Metallen mit hohem Schmelzpunkt legiert sind und besondere Ferrolegierungen (FeMn, FeCr, FeW) zeigen nur schwaches Funken sprühen. Über den Vorgang der Verbrennung selbst wäre folgendes zu sagen. Gleich nach dem Einsetzen des Probematerials in das glühende Verbrennungsrohr wird dieses zunächst erhitzt. Hat das Material eine Temperatur von etwa 800° C erreicht, so beginnt es sich unter der Einwirkung des zu strömenden Sauerstoffes unter Funken sprühen zu oxydieren. Die Oxydation findet von der Oberfläche nach dem Inneren des Probematerials statt.

Für die leichter oxydierbaren Bestandteile der Probe, mit gasförmigen Verbrennungsprodukten, in diesem Falle der Kohlenstoff, findet der Oxydationsvorgang in zwei Phasen statt. Der über die Oberfläche verteilte Kohlenstoff verbrennt unter der direkten Einwirkung des Sauerstoffes zu Kohlendioxyd, der im Innern der Probe befindliche Kohlenstoff entzieht den zu seiner Oxydation nötigen Sauerstoff dem ihn umschließenden bei der Reaktionstemperatur teigig flüssigen Oxyd, in diesem Falle Eisenoxyd. Diese zweite Phase der Verbrennung ist somit indirekt und kann bei Vorhandensein größerer Mengen von Kohlenstoff unvollständig sein, so daß sich nur Kohlenoxyd bildet. Im Verlaufe der raschen Abfuhr findet dieses Kohlenoxyd in den kälteren Stellen des Rohres keine Möglichkeit zur weiteren

<sup>17)</sup> Haagn, Elektrotechn. Ztschr. 1919, S. 670/72.]

<sup>18)</sup> De Nolly, Bull. S. Chim. 1910, S. 493/500 u. 1911, S. 103/07.

<sup>19)</sup> W. J. Kelter, Iron Age 1909, S. 260–262.

<sup>20)</sup> Mahler u. Goutal, Compl. rend. 1911, S. 551–553, u. 1912, S. 1702–1705.

<sup>21)</sup> Johnson, Metallurg. Chem. Eng. 1915, 13, 17.

<sup>22)</sup> Szász, Ztschr. f. angew. Chem. 1913, S. 281.

<sup>23)</sup> Jackson, Chem. Metallurg. Eng. 1918, S. 564–565.

<sup>24)</sup> Rottmann, Transactions Am. Electrochem. Soc. 1921, S. 243–254.

<sup>25)</sup> Sulfrian, D. G. M. 789904.

<sup>26)</sup> Gabler, Stahl und Eisen 1919, S. 1185–1187.

Oxydation. Für die Richtigkeit der indirekten Verbrennung spricht der nach dem Erkalten poröse Verbrennungsrückstand. Die Poren sind auf innere Gasreaktionen zurückzuführen. Die von Gabler<sup>27)</sup> angegebene Art der Kohlenoxydbildung durch Reduktion bereits gebildeten Kohlendioxyds, das infolge zu großen Sauerstoffverbrauches durch das Probematerial nicht rasch genug von der Bildungsstelle verdrängt werden kann, durch freies noch vorhandenes Metall (Eisen), ist unwahrscheinlich. Freiliegendes reines Metall besteht nicht an jenen Stellen, wo sich bereits Kohlendioxyd gebildet hat, da hier und zumindest auch in der nächsten Umgebung das Metall wenigstens oberflächlich oxydiert ist. Man hätte es ja in diesem Falle leicht in der Hand, durch ziemlich starke Sauerstoffzufuhr und somit rasche Kohlendioxydabfuhr die Bildung von Kohlenoxyd auf ein Mindestmaß einzuschränken. Daß dies nicht der Fall ist, dafür spricht der Umstand, daß in jedem Falle sich bei der Verbrennung deutliche Mengen Kohlenoxyd bilden, wie noch weiter unten gezeigt werden wird.

Über das schließliche feste Verbrennungsprodukt, welches nach der Verbrennung des Stahles entsteht, findet man in der maßgebenden Literatur unwahrscheinliche Angaben. Deiß gibt bei der Beschreibung dieses Verfahrens auf Seite 114 und 120 seines Buches<sup>28)</sup> an, daß sich aus dem Eisen hauptsächlich  $Fe_3O_4$  bildet und belegt diese Angabe mit Zahlen (siehe Fußnote 1 auf Seite 120). Da die Schlackenrückstände in den Schiffchen nicht das typische Aussehen von  $Fe_3O_4$  haben, schien eine Überprüfung dieser Angabe von Wert. Die Bestimmung der Sauerstoffzunahme der Probe durch die Oxydation, durch direkte Wägung gelang in keinem Falle um verlässliche Werte zu erhalten. Stets waren Teilchen verspritzt, die sich natürlich der Wägung entzogen. Das Umhüllen der Schiffchen mit Asbestschnur, um das Verspritzen zu verhindern, gelang ebenfalls nicht, da die geglühte Asbestschnur brüchig war. Der Rückstand wurde daher einer analytischen Untersuchung unterzogen. Der Strich des im Bruche glänzenden, blauschwarzen, spröden Rückstandes war schwarz. Hochgeglühtes Ferrioxyd gibt braunen Strich. Das Verhältnis des Eisengehaltes vom Gesamtisen, zum Eisen aus dem bestimmten Oxydul war 1:3. Somit bestand der Rückstand aus nahezu reinem  $Fe_3O_4$ . Nachstehend einige Belegzahlen<sup>28a)</sup>. (Tabelle 2.)

Während der Verbrennung der Substanz, die innerhalb kurzer Zeit stattfindet, ist der Sauerstoffverbrauch für diese Zeit ein größerer. Es muß daher für eine reichliche Zufuhr gesorgt werden, um die Verbrennung nicht unvollständig werden zu lassen. Von mehreren

Zahlentafel 2.

Einwage	Bestimmung von	Verbrennung			Verhältnis
		ohne Zuschlag	mit CuO Zuschlag	mit ZnO Zuschlag	
0,2 g	Gesamt Fe	0,1041 g Fe	—	—	1:3
	Oxydul Fe	0,0861 g Fe	—	—	
0,3 g	Gesamt Fe	0,1727 g Fe	—	—	1:3
	Oxydul Fe	0,0622 g Fe	—	—	
0,3 g	Gesamt Fe	0,2020 g Fe	—	—	1:3
	Oxydul Fe	0,0690 g Fe	—	—	
0,3 g	Gesamt Fe	0,1734 g Fe	—	—	1:3
	Oxydul Fe	0,0568 g Fe	—	—	
0,5 g	Gesamt Fe	0,3340 g Fe	0,2457 g Fe	0,2645 g Fe	1:3
	Oxydul Fe	0,0998 g Fe	0,0845 g Fe	0,0858 g Fe	
0,5 g	Gesamt Fe	—	0,2441 g Fe	0,2840 g Fe	1:3
	Oxydul Fe	—	0,0768 g Fe	0,0921 g Fe	

Versuchen wurden die Ergebnisse gesammelt, die bei unverstärkter gleichmäßiger Sauerstoffzufuhr erhalten wurden. Die Verbrennung selbst war in diesem Falle langsam und dauerte längere Zeit. Das Resultat an gefundenem Kohlendioxyd war kleiner als bei verstärkter Sauerstoffzufuhr. Die Schlackenrückstände zeigten gegenüber den normalen Proben, die ruhig fließend waren, ein unruhig aufgeworfenes Aussehen. Sonst war die Schlacke im Bruche gleichmäßig, porös und spröde. Vereinzelt fanden sich kleine Stücke metallischen Eisens vor. Bei mit Kupferoxyd als Zuschlag verbrannten Proben wurde freies Kupfer vorgefunden, metallisches Eisen fehlte. Auch die mit Kupferoxyd verbrannten Proben ergaben einen niedrigen Kohlenstoffgehalt. Die Rückstände wurden verrieben und nun nochmals verbrannt. Die im Natronkalkrohr gefundenen Zunahmen wurden den vorigen Werten zugeschlagen. Die Summe beider Werte blieb jedoch immer noch um weniges gegenüber denen durch richtige Verbrennung erhaltenen zurück, besonders bei jenen die ohne Zuschlag verbrannt wurden. Dieses Ergebnis läßt nun, da allenfalls gebildetes Kohlenoxyd über Kupferoxyd auf eden Fall oxydiert wurde, auf Dissoziation des Kohlendioxyds nach  $CO_2 \rightarrow C + O_2$  schließen. Die Bedingungen hierfür sind durch die hohe Temperatur (etwa 1100° C) und sehr langsame Abfuhr der gasförmigen Verbrennungsprodukte, bei unverstärkter Sauerstoffzufuhr, gegeben.

Zahlentafel 3.

Einwage in g	Verbrennung							
	mit unverstärkter O <sub>2</sub> -Zufuhr ohne Zuschlag in g	des Rückstandes in g	Normal in g	Differenz in g	mit unverstärkter O <sub>2</sub> -Zufuhr mit CuO-Zuschlag in g	des Rückstandes in g	Normal in g	Differenz in g
2	0,0764	0,0050	0,0835	0,0021	0,0790	0,0036	0,0835	0,0009
2	0,0756	0,0046	0,0835	0,0033	0,0786	0,0028	0,0835	0,0021
2	0,0446	0,0030	0,0513	0,0037	0,0470	0,0026	0,0513	0,0017
2	0,0552	0,0046	0,0632	0,0034	0,0592	0,0030	0,0632	0,0010
2	0,0180	0,0028	0,0260	0,0052	0,0190	0,0022	0,0260	0,0048
2					0,0170	0,0018	0,0190	0,0002
2					0,0250	0,0012	0,0376	0,0014

Auf das endgültige Resultat ist es ohne Einfluß, ob das Einsetzen und die darauf folgende Verbrennung sofort bei höherer oder niedriger, mit nachträglich gesteigerter Temperatur vorgenommen wird. Das Arbeiten bei höherer Temperatur, d. h. das Einsetzen der Probe in den bis auf etwa 1100° C angeheizten Ofen, verlangt nur etwas mehr Gewandtheit, kürzt aber den ganzen Arbeitsvorgang um einige Zeit ab. Wiederholte Versuche ließen diesen Arbeitsvorgang einwandfrei erscheinen und er kann zur Anwendung für Schnelluntersuchungen nur empfohlen werden. Im übrigen wird ja ähnlich bei der gasvolumetrischen Kohlenstoffbestimmung verfahren.

Die Ansichten über die Verbrennung der Stahlproben mit Zuschlägen sind verschieden und widersprechen sich oft. Kupferoxyd als Sauerstoff übertragenden Zuschlag zu verwenden ist von der Elementaranalyse allbekannt und wird vielfach vorgeschlagen. Verwiesen sei auf Kerl<sup>29)</sup> und Orthey<sup>30)</sup>. Duffy<sup>31)</sup> schlägt Magnesiumoxyd, Aluminiumoxyd, Zinkoxyd, Calciumoxyd, Siliciumdioxid, Manganoxyd, ( $Mn_2O_3$ ) und Zinndioxyd vor; die beiden letzteren wohl als Sauerstoff-

übertragende, die anderen aber wahrscheinlich als auflockernde Zuschläge.

Tonerde im Überschuß gibt Rozycki<sup>32)</sup>, Wismutesquioxyd als Zuschlag Jaboulay<sup>33)</sup>, Mars<sup>34)</sup>, Augustin<sup>35)</sup>, Neumann<sup>36)</sup> u. a. an. Das Verbrennen der Proben mit Eisenoxyd schlagen Neumann, Trembon<sup>37)</sup> u. a. vor. Im besonderen wird Bleichromat und Bleisuperoxyd als Sauerstoffüberträger angeführt, wobei diese Körper auch gleichzeitig den Schwefel der Proben binden. Koch<sup>38)</sup> und Gabler (a. a. O.) verbrennen die Proben mit Wismutesquioxyd- und Kobaltoxydzuschlag. Von ganz anderen Gesichtspunkten sind die Vorschläge von Wüst<sup>39)</sup>, Stadeler<sup>40)</sup>, Heinrich und Roger<sup>41)</sup> gemacht. Wüst und Stadeler führen die Verbrennung mit einem Zusatz an fünffacher Menge eines Gemisches von 3 Teilen Antimon und 1 Teil Zinn durch, wodurch der Schmelzpunkt auf etwa 800° C erniedrigt wird. Da der Kohlen-

<sup>27)</sup> Rozycki, Jahresber. üb. d. Fortschritte d. Chem., 674 [1898].

<sup>28)</sup> Jaboulay, Echo des Mines et de la Metallurgie, 668 [1906].

<sup>28a)</sup> Mars, a. a. O.

<sup>29)</sup> Augustin, Ztschr. f. angew. Chem., 1800/3 [1911].

<sup>30)</sup> Neumann, St. u. E., 130 [1908].

<sup>31)</sup> Trembon, Chem. Eng., 85 [1910].

<sup>32)</sup> Koch, Stahl und Eisen, 119 [1918].

<sup>33)</sup> Wüst, Metallurgie, 321/22 [1910].

<sup>34)</sup> Stadeler, Metallurgie, 268/70 [1911].

<sup>35)</sup> Heinrich und Roger, Ferrum, 81/84 [1916].

<sup>27)</sup> Gabler, Stahl und Eisen 1919, S. 1185—87.

<sup>28)</sup> Bauer-Deiß, Probennahme und Analyse von Eisen und Stahl.

<sup>28a)</sup> Die gepulverte Substanz wurde vor der Untersuchung mit dem Magnet behandelt, um allenfalls vorhandenes metallisches Eisen zu entfernen.

<sup>29)</sup> Kerl, Muspratt Handbuch d. techn. Chemie [1868].

<sup>30)</sup> Orthey, Chem. Ztg. 32 [1908].

<sup>31)</sup> Duffy, Zentr. Bl. II., 313 [1913].



Zahlentafel 4.

Proben Nr.	Bestimmung nach Corleis	Verbrennung ohne Zuschlag	Die Probe wurde verbrannt mit:															
			ZnO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	PbO <sub>2</sub>	PbCrO <sub>4</sub>	ZnO	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	PbO <sub>2</sub>	PbCrO <sub>4</sub>		
			ohne CuO-Schicht							mit CuO-Schicht								
1	0,17	0,14	0,15	0,15	0,15 <sub>5</sub>	0,14 <sub>5</sub>	0,16 <sub>5</sub>	0,16	0,16 <sub>5</sub>	0,16 <sub>5</sub>	0,16 <sub>5</sub>	0,16	0,16	0,16	0,16 <sub>5</sub>	0,18	0,17 <sub>5</sub>	—
2	0,18	0,18	0,11	0,11 <sub>5</sub>	0,11 <sub>5</sub>	0,12	0,13 <sub>5</sub>	0,13	0,13 <sub>5</sub>	0,13 <sub>5</sub>	0,13	0,13 <sub>5</sub>	0,12 <sub>5</sub>	0,12	0,12 <sub>5</sub>	0,12	0,18	—
3	0,25	0,22	0,22	0,21 <sub>5</sub>	0,22 <sub>5</sub>	0,22	0,24	0,23 <sub>5</sub>	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,24	0,25 <sub>5</sub>	0,25	0,24	—
4	0,27	0,23	0,24	0,23 <sub>5</sub>	0,23 <sub>5</sub>	0,22	0,25	0,26	0,25	0,25	0,25	0,24 <sub>5</sub>	0,25	0,26	0,25 <sub>5</sub>	0,25	0,25	—
5	0,31	—	0,24	0,26	0,26 <sub>5</sub>	0,27	0,30	0,30 <sub>5</sub>	0,29 <sub>5</sub>	0,29	0,29	0,29 <sub>5</sub>	0,28	0,28	0,30	0,29 <sub>5</sub>	—	—
6	0,32	0,25	0,28	0,26	0,28	0,27	0,30	0,29 <sub>5</sub>	0,31	0,30	0,31	0,30	0,29 <sub>5</sub>	0,31	0,30 <sub>5</sub>	0,30	—	—
7	0,34	—	0,30	0,31	0,31	0,32	0,35	0,34	0,34	0,34	0,34	0,35	0,36	0,35 <sub>5</sub>	0,34	0,34	—	—
8	0,39	0,36	0,35	0,36	0,34	0,34	0,38	0,39	0,38 <sub>5</sub>	0,37	0,37	0,39	0,39	0,39	0,38 <sub>5</sub>	0,39	—	—
9	0,40	—	0,35	0,34	0,33 <sub>5</sub>	0,36	0,38	0,40	0,40 <sub>5</sub>	0,41	0,39	0,41	0,40	0,39 <sub>5</sub>	0,41	—	—	—
10	0,46	0,41	0,44	0,42	0,43	0,41	0,46	0,45	0,45 <sub>5</sub>	0,45	0,46	0,45	0,44	0,45 <sub>5</sub>	0,45	0,45	—	—
11	0,49	0,44	0,45	0,46	0,45	0,47	0,49	0,48	0,50	0,48	0,47	0,48	0,48	0,49	0,48 <sub>5</sub>	0,48	—	—
12	0,50	0,46	0,45	0,46	0,45	0,47	0,49	0,49	0,50	0,49	0,50	0,49	0,48 <sub>5</sub>	0,49	0,48 <sub>5</sub>	0,48	—	—
13	0,55	0,49	0,50	0,50	0,51	0,50 <sub>5</sub>	0,53	0,54	0,54	0,53	0,53	0,53 <sub>5</sub>	0,53	0,53 <sub>5</sub>	0,54	—	—	—
14	0,61	0,54	0,57	0,58	0,58	0,56	0,58	0,60	0,59	0,60	0,59	0,59	0,59	0,59	0,60	0,60	—	—
15	0,65	0,58	0,58	0,59	0,60	0,58	0,61	0,63	0,62	0,60	0,61	0,62	0,61	0,63	0,62 <sub>5</sub>	—	—	—
16	0,68	0,65	0,64	0,63 <sub>5</sub>	0,64	0,63	0,68	0,66	0,67	0,66	0,65	0,66	0,65	0,67	0,66	—	—	—
17	0,71	—	0,65	0,65	0,67	0,67	0,68	0,68	0,69	0,68	0,68	0,68	0,68	0,68	0,70	0,69	—	—
18	0,74	—	0,68	0,70	0,69	0,69	0,71	0,72	0,72	0,71	0,72	0,72	0,73	0,72	0,73	0,73	—	—
19	0,78	0,68	0,72	0,69	0,71	0,70	0,76	0,77	0,76	0,74	0,74	0,76	0,75	0,76	0,76 <sub>5</sub>	—	—	—
20	0,87	0,80	0,79	0,81	0,80	0,81	0,86	0,85	0,85	0,85	0,84	0,86	0,86	0,87	0,86	—	—	—
21	0,94	0,87	0,88	0,90	0,89	0,90	0,93	0,92	0,93	0,92	0,91	0,92	0,92	0,92	0,93	—	—	—
22	0,98	—	0,89	0,92	0,93	0,89	1,02	1,00	1,01	0,99	0,96	1,00	0,97	1,01	1,00	—	—	—
23	1,05	0,96	0,99	0,98	1,00	0,99	1,05	1,04	1,05	1,04	1,03 <sub>5</sub>	1,05	1,04	1,05	1,05	—	—	—
24	1,12	1,03	1,04	1,05	1,05	1,05	1,10	1,09	1,10	1,10	1,10	1,10	1,09	1,11	1,10	—	—	—
25	1,18	—	1,10	1,07	1,11	1,09	1,16	1,17	1,17	1,15	1,15	1,16	1,15	1,17	1,16	—	—	—
26	1,20	1,09	1,16	1,15	1,14	1,14	1,18	1,17	1,18	1,18	1,18	1,19	1,17	1,19	1,18 <sub>5</sub>	—	—	—
27	1,24	1,15	1,18	1,19	1,19	1,17	1,22	1,21	1,23	1,22	1,21	1,22	1,23	1,22	1,22 <sub>5</sub>	—	—	—
28	1,28	—	1,20	1,22	1,23	1,22	1,25	1,26	1,24	1,24	1,25	1,26	1,25	1,26	1,26	—	—	—
29	1,32	1,25	1,25	1,28	1,27	1,27	1,30	1,29	1,30	1,29	1,29	1,30	1,29	1,31	1,30	—	—	—

stoff in dieser Legierung unlöslich ist, scheidet er sich an der Oberfläche ab und verbrennt. Heinrich und Roger haben gefunden, daß durch Zumischung eines kohlenstofffreien Metalles mit großer Oxydationswärme die Verbrennung günstig beeinflusst wird. Als solches wird Aluminiumpulver, dessen Oxydationswärme 2,5—3 mal so groß ist, angewendet. Außer dem Aluminium müssen auch noch oxydische Zuschläge wie Tonerde und Bleidioxid benutzt werden, welche die Reaktion beschleunigen, etwa entstandenes Carbid zerstören und eine leichtflüssige Schlacke entstehen lassen. Zweckmäßig wird ein Gemisch von 15 g Aluminiumpulver, 15 g Tonerde und 15 g Bleidioxid hergestellt, von welchem etwa die dreifache Menge der Einwage an Stahl benutzt wird. Vielfach ist die Verbrennung ohne Anwendung eines Zuschlages für einfachere Stahlsorten beschrieben.<sup>41a)</sup> Burkardt<sup>42)</sup> lehnt die Anwendung eines Sauerstoffüberträgers überhaupt ab, da dieser eine Fehlerquelle ist und Mehrarbeit verursacht.

Die Behandlung der Frage, ob die Proben mit oder ohne Sauerstoffüberträger verbrannt werden sollen, läßt sich am besten mit der anderen Frage, ob die Verbrennungsgase auch noch über eine erwärmte Kupferoxydschicht geleitet werden sollen, vereinigen. Nach verschiedenen Richtungen hin wurde eine größere Anzahl der üblichsten Sauerstoffüberträger erprobt und es wurde das in Zahlentafel IV zusammengefaßte Ergebnis erhalten. Die Menge der verwendeten Zuschläge betrug stets ein Vielfaches der Einwage und richtete sich nach der Art derselben. Lediglich die mit der doppelten bis dreifachen Menge von Kupferoxyd oder Bleidioxid und Bleichromat versetzten Proben ergaben richtige Resultate, auch wenn die gasförmigen Verbrennungsprodukte nicht über eine Kupferoxydschicht geleitet wurden. Die unverlässlichsten Werte wurden bei der Verbrennung der Proben ohne jeglichen Zuschlag erhalten. Trotz der vielfachen Empfehlungen des Wismutoxydes erwies sich auch dieses eigentlich wenig brauchbar. Abgesehen davon, daß die Werte der mit diesem Zuschlag verbrannten Proben etwas zu niedrig ausfielen, unter Ausschluß einer Kupferoxydschicht zeigte es auch die unangenehme Eigenschaft des Überkriechens im geschmolzenen Zustande. Die Zuschläge Eisenoxyd, Kobaltoxyd (Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Zinkoxyd (ZnO), Aluminiumoxyd gaben auch zu niedere Werte, wenn die abgehenden Gase nicht über eine Kupferoxydschicht geleitet wurden. Alle Zuschläge wirkten auflockernd und gaben einen guten, gleichmäßigen Verbrennungsrückstand. In den Rückständen selbst wurde nichts Verbrennliches mehr nach einer zweiten Verbrennung festgestellt, es sind daher die Verluste auf Kohlenoxydbildung zu buchen. Da sich nun in fast allen Fällen der Verbrennung Kohlenoxyd bildet, ist es für die exakt durchzuführende Bestimmung absolut notwendig, die gasförmigen Verbrennungsprodukte über oxydierende

Körper zu führen. Man muß sich heute, nachdem das Verfahren schon über 10 Jahre in allgemeiner Anwendung steht, wundern, daß diese Maßnahme bei Beschreibung der Methode, trotz der wiederholten Hinweise berufener Autoren, gar nicht berücksichtigt wird, und daß in vielen Laboratorien noch ohne Anwendung einer Kupferoxydschicht gearbeitet wird. Dafür mag auch der Umstand sprechen, daß die Verbrennungsrohre, die mit einer Kupferoxydschicht versehen sind, zunächst zugierichtet sein müssen, und daß man bei solchen Rohren nur von einer Seite in das Rohrinne gelangen kann. Dies ist entschieden ein sehr unangenehmes Arbeitshindernis, für den Fall, als, was ja häufig vorkommt, ein Schiffchen anbäckt und herausgestoßen werden muß. Um diesen Nachteil zu umgehen, kann man in das Verbrennungsrohr ein größeres Schiffchen mit körnigem Kupferoxyd einsetzen, das, wenn es nötig erscheint, herausgezogen werden kann. Vorteilhafter und wirksamer ist es, hinter dem Verbrennungssofen ein kurzes Rohr, das mit Kupferoxyd gefüllt ist, einzuschalten. Dieses zweite Rohr kann nun selbst in einem kurzen elektrischen Widerstandsofen sich befinden oder kann auch mit Gas geheizt werden. Die Mehrauslagen, die durch die Anschaffung dieses neuen Arbeitsstückes entstehen, sind in kurzer Zeit dadurch ausgeglichen, daß die mehr oder weniger teuren, verschiedenartigen, unwirksamen Zuschläge weggelassen werden und daher an diesen gespart werden kann. Auch bleibt der Verbrennungssofen oder das Verbrennungsrohr dadurch immer frei zugänglich. Nach dem Ergebnis dieser Untersuchungen erscheint es nun überhaupt zwecklos, die zu untersuchende Substanz mit Zuschlägen zu verbrennen, da diese, außer genanntem Kupferoxyd und Bleichromat, nur zum Teil die Kohlenoxydbildung beheben. Nun hat das Verbrennen ohne Zuschlag aber den ziemlich stark in die Kosten fallenden Nachteil, daß die Oxydation bei den gewöhnlichen Kohlenstoffstählen etwas stürmischer vor sich geht, die Substanz stark verspritzt und zuletzt auch das Schiffchen noch anbäckt. Ein häufiges Auswechseln der Rohre ist in den besten Fällen die Folge, wenn die Verbrennungsrohre überhaupt noch verwendbar sind. Nicht nur billig, sondern im vorstehenden Sinne nun auch sehr vorteilhaft ist es, die Substanzen mit Zuschlägen der einfachen bis doppelten Menge an eingewogener Substanz von gelühtem Zinkoxyd zu verbrennen. Für alle anderen niedrig- und hochlegierten Stähle und Ferrolegierungen, wie insbesondere Ferrosilizium und Ferrochrom, hat ein Zuschlag von der doppelten Menge an Kupferoxyd niemals versagt. Bei solchen schwer verbrennlichen Legierungen wirkt das zugesetzte CuO aufschließend. Selbst reines Siliziumcarbid, von welchem beim Verbrennen bei ziemlich hoher Temperatur — 1250—1300° C — nur äußerst geringe Mengen verbrannten, schloß sich beim Verbrennen mit einem Kupferoxydzuschlag vollständig auf\*). Zu

<sup>41a)</sup> Siehe Bauer-Deiß, a. a. O. und Vita Massenez, Chem. Untersuchungsmethoden. <sup>42)</sup> Burkardt, Chem. Ztg. 842 [1921.]

\*) C wurde bei der Verbrennung mit CuO gefunden: 29,2%, 29,6%, 28,9%, 29,3%.

beachten ist dabei, daß geringe Mengen an Kupferoxyd bei der Verbrennungstemperatur sich verflüchtigen, ein Nachteil aber, unter welchem die Bestimmung leiden würde, ist das nicht, wenn die Verbrennungsgase filtriert werden. Das Verfahren von Heinrich und Roger (a. a. O.) wurde an einigen Ferrolegerungen, wie Ferromangan, Ferrochrom, niedrig und hochgekocht, Wolframeisen, Siliziumeisen usw. angewendet und es wurden damit, im Vergleich zur Verbrennung mit Kupferoxydzuschlag übereinstimmende, einwandfreie Resultate erhalten. Die Anwendung der metallischen Zuschläge, wie sie Wüst (a. a. O.) angibt, kommt schon wegen des Kostenpunktes für Massenanalysen nicht in Frage. Cain und Vleaves<sup>42a)</sup> erhöhen die Temperatur zwecks vollständiger Verbrennung zum Schlusse auf 1450°C, so daß das Eisenoxyd zum Schmelzen kommt, doch kann man diese Temperatur mit unseren gewöhnlichen Verbrennungsöfen, ohne Schaden am Ofen und Verbrennungsrohr, nicht erreichen. Bezüglich der im Stahle gelösten kohlenstoffhaltigen Gase weist Levy<sup>43)</sup> darauf hin, daß bei der Verbrennungsmethode diese Gase mitbestimmt werden, was bei den Lösungsmethoden nicht der Fall ist, da diese z. T. im Filtrate zurückbleiben und z. T. entweichen. Er belegt seine Ansichten mit einer Reihe von Analysentabellen. Wenn man nun berücksichtigt, daß nach den Angaben von Goutal<sup>44)</sup> das Sättigungsvermögen des Stahles an Kohlenoxyd scheinbar 0,014% beträgt, so ist es recht unwahrscheinlich, daß die Menge an Gasen bei normal raffinierten Stählen irgend einen meßbaren Einfluß auf das Kohlenstoffresultat ausüben sollte<sup>45)</sup>. Beim Vergleiche der Resultate einiger untersuchter Proben nach dem trockenen Verbrennungsverfahren und nach der Kupferammoniumchloridmethode wurden keine nennenswerten Unterschiede festgestellt. Im Gegenteil blieben die Resultate der trockenen Verbrennung fast immer um 0,01—0,02% gegenüber dem Lösungsverfahren zurück.

Zahlentafel 5.

Probe	Einwage in g	Bestimmung		
		nach Corleis in %	Kupferammonium- chloridlösungs- methode, in %	durch trockene Verbrennung in %
1	2	0,31	0,32	0,30
2	2	0,47	0,47	0,46
3	2	0,63	0,64	0,63
4	2	0,94	0,94	0,92
5	2	1,20	1,22	1,19

(Schluß folgt.)

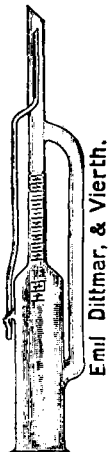
## Neue Apparate.

### Selbsttätiger Meß- und Umlaufapparat für die Wasserbestimmung mittels Xylols.

Nach Dr. Aufhäuser.

Die Wasserbestimmung mittels Xylols, von Marcsson eingeführt, hat in zunehmendem Maße Verbreitung gefunden. Sie ist für ölige und teerige flüssige Stoffe die einfachste und dabei zuverlässigste Methode, zumal für dickflüssige Stoffe, wie Teer, Rohöl usw., die das Wasser hartnäckig zurückhalten. Die Methode kann aber auch für feste Stoffe mit Vorteil angewandt werden, wie besonders Schläpfer (Ztschr. f. angew. Chemie 27, 52 [1914]) gezeigt hat. In diesem Fall liegt der Nutzen besonders darin, daß der zu untersuchende feste Stoff nicht vollständig zerkleinert zu werden braucht, was für die Untersuchung von Stoffen mit faseriger oder holziger Struktur wichtig ist.

Die bisherige Ausführung der Xylolmethode kann als bekannt vorausgesetzt werden (vgl. auch Untersuchung fester und flüssiger Brennstoffe von Aufhäuser im Handbuch Lunge-Berl 1, 419, 452). Der neue Meß- und Umlaufapparat, welcher in der thermochemischen Versuchsanstalt Dr. Aufhäuser in Hamburg ausgebildet worden ist, bezweckt nun, die Xylolmethode dadurch zu vereinfachen, daß sie selbsttätig vor sich geht. Wie die Abbildung zeigt, ist der neue Apparat äußerlich einem Extraktionsapparat ähnlich, dessen Mittelteil hier abgebildet ist, und arbeitet auch teilweise wie ein solcher. Man bringt die Substanz mit Xylol in den Kochkolben und füllt weiteres Xylol oben ein. Das aus dem erhitzten Kolben aufsteigende Dampfgemisch von Xylol und Wasser wird im Kühler kondensiert, fällt tropfbar flüssig herab und scheidet sich nun sofort in Xylol und Wasser, welches letzteres sich in dem als Meßglas ausgebildeten Teil des Appa-



Emil Dittmar, &amp; Vierth.

rates sammelt. Während nun ein Teil Xylol dauernd über dem klar abgetrennten Wasser stehen bleibt, wird ein kleinerer Teil durch das uochangesetzte Absaugröhrchen wieder in den Kochkolben zurückgeführt. Es wird dadurch ein sehr rascher Umlauf des Xylols bewirkt, und das Sieden im Kolben erleidet kaum eine Unterbrechung. Die Versuche haben ergeben, daß der Apparat am besten arbeitet, wenn der Kolbeninhalt in möglichst lebhaftem Sieden erhalten wird. Die Ablesung des Wasservolumens erfolgt in gewohnter Weise nach der Abkühlung.

Aleinhersteller: Emil Dittmar & Vierth, Hamburg, Spaldingstr. 160. ■

### Ein neues Abschlußorgan.

Seit einiger Zeit erscheint ein neues Abschlußorgan auf dem Markt, das besonders für chemische und sonstige Betriebe bestimmt ist, in denen schlammige, dickflüssige, leicht kristallisierende und ähnliche Flüssigkeiten zu fördern sind. Bekanntlich werden durch das Ab-Itzen der schweren Stoffe, durch Kristallisation usw. die Leitungen und ganz besonders die Absperrorgane leicht verstopft, wodurch unangenehme und zeitraubende Reinigungsarbeiten und Verluste entstehen. Das Absperrorgan, welches den Namen Drehschieber, System Roth, führt, vermeidet zunächst jede Bewegungsänderung der Flüssigkeit, und somit ist schon eine Ursache der Verstopfungen beseitigt, und ferner ist es sehr leicht, den Drehschieber jederzeit, auch während des Betriebs, zu reinigen. Der Drehschieber ist durch mehrere Patente geschützt.

Der Drehschieber hat, wie aus beistehender Abbildung ersichtlich, Ähnlichkeit mit einem Absperrhahn; das abschließende Organ (Küken) ist jedoch nicht ein- sondern zweiteilig. Durch einen besonderen Bügel werden die Kükenhälften auseinandergedrückt, gedreht und in der richtigen Stellung gehalten. Die Bedienung erfolgt derart, daß man mit dem unteren Doppelhebel etwa eine Umdrehung ausführt, wodurch der Bügel gehoben und die Kükenhälften von der Gehäusewand gelockert werden. Dann wird der obere Doppelhebel um 90° gedreht, und damit der Drehschieber geöffnet oder geschlossen. Die bei der Drehung entstehende Reibung ist äußerst gering, da das Küken lose auf der Gehäusewand schleift. Zum sicheren Dichten genügt ein leichtes Niederschrauben des unteren Doppelhebels. Die Ränder des Kükens sind scharf abgeschragt und es wird dadurch erreicht, daß bei mehrmaligem Hin- und Herdrehen die Gehäusewände gereinigt werden und damit ein gutes Abdichten erzielt wird. Durch angeschlossene Luft-, Wasser- oder sonstige Leitungen läßt sich das Innere des Drehschiebers ausspülen. Wird bei geschlossenem Schieber der Bodendeckel abgenommen, dann kann das Innere vollständig gereinigt werden.

Die Vorteile des Drehschiebers sind kurz zusammengefaßt folgende:

1. Die Stellung des Kükens ist von außen sichtbar.
2. Jede Querschnittsverengung und Richtungsänderung wird vermieden.
3. Bei jeder Betätigung des Schiebers werden die Dichtflächen zwangsläufig gereinigt; sie gewährleisten also stets ein gutes Dichten.
4. Der Dichtungsdruck ist von außen leicht einstellbar.
5. Das Innere des Schiebers kann in geschlossenem Zustande während des Betriebes durch Flüssigkeit, Druckluft, Dampf usw. ausgespült werden.
6. Das Innere des Schiebers ist in geschlossenem Zustande nach Abnahme des Bodendeckels zugänglich und kann deshalb bequem gereinigt werden.
7. Beim Schließen des Drehschiebers werden die Innenteile derart bewegt, daß Flüssigkeiten, Schlamm u. dergl. nicht verdrängt werden müssen, wie dies bei gewöhnlichen Schiebern der Fall ist.
8. Die Bedienung ist äußerst leicht, weil das Küken von seinem Sitz beliebig weit abgehoben wird.
9. Das Küken kann bequem unter jedem Druck nachgeschliffen werden.

Der Schieber wird durch die Firma Schwärzel & Frank, Frankfurt a. Main, Weißfrauenstr. 14/16 (Weißfrauenhof) hergestellt und vertrieben.

## Aus Vereinen und Versammlungen.

### Deutsche Landwirtschaftsgesellschaft.

Die Wintertagung („Große landwirtschaftliche Woche“) fand vom 19.—24. 2. d. J. in Berlin statt. Von den zahlreichen Vorträgen

<sup>42a)</sup> Cain und Vleaves, U. S. Bureau of Standard, Technologic Paper No. 69, Y. Franklin Institute 181 [1916].

<sup>43)</sup> Levy, Analyst., S. 392/95 [1912].

<sup>44)</sup> Goutal, Compt. rend., S. 1129/31 [1909].

<sup>45)</sup> Siehe auch Goerens und Pagnet, Ferrum S. 57/64 und 73/81 [1915].