

zuklären, darf der Lebensmittelchemiker seine Hauptaufgabe nicht nur in der analytischen Tätigkeit zur Überwachung des Verkehrs mit Nahrungs- und Genußmitteln erblicken; denn diese Tätigkeit wird im allgemeinen nur wenig zur Aufklärung in jener Richtung beitragen. Es müssen vielmehr neue Wege eingeschlagen werden, die vor allem unsere Kenntnisse über den feineren Bau der Lebensmittel erweitern. Die Notwendigkeit und die Bedeutung solcher lebensmittelchemischer Forschungsarbeit wird seit Jahren von Th. Paul mit eindringlicher Schärfe und umfassender Begründung betont. Die auf seine Veranlassung in der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie in München in den letzten Jahren durchgeführten Arbeiten sind Zeugen von der Fruchtbarkeit dieser Anschauung.

Gleichwie die Deutsche Bunsengesellschaft für angewandte physikalische Chemie auf ihrer letzten Hauptversammlung (anlässlich der Jahrhundertfeier der Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte in Leipzig 1922) als allgemeines Verhandlungsthema die Beziehungen der physikalischen Chemie zu ihren Grenzwissenschaften gewählt hatte, also aus den Grenzen ihres engeren Arbeitsgebietes heraustrat, so haben sich die von Th. Paul und seinen Mitarbeitern ausgeführten Untersuchungen zum Teil über den Rahmen der Lebensmittelchemie im engeren Sinne herausgehoben. Dies gilt besonders für die umfangreichen Arbeiten über die süße und saure Geschmacksempfindung. Ähnlich wie W. Ostwald die Psychologie des Farbensehens und -erkennens durch seine Farbenlehre in neue Bahnen gelenkt hat, versuchen sie das Gebiet der Psychologie und Physiologie der Geschmacksempfindung der exakten Forschung mehr und mehr zugänglich zu machen. Bei den Untersuchungen über die künstlichen Süßstoffe Saccharin und Dulcin nach der von der Psychophysik übernommenen Konstanzmethode hat sich ergeben, daß für beide Stoffe der Süßungsgrad keine konstante Größe ist. Er schwankt vielmehr je nach der Konzentration der Lösungen innerhalb ziemlich weiter Grenzen. Dieses Ergebnis ist nicht nur wissenschaftlich interessant, sondern auch für die Verwendung der Süßstoffe im Haushalt und in den Lebensmittelgewerben von großer Bedeutung. Noch bemerkenswerter ist die Feststellung, daß in Süßstoffgemischen der süße Geschmack der Komponenten sich addiert. Unter Benützung des hohen Süßungsgrades von Saccharin und von Dulcin in verdünnten Lösungen lassen sich „ausgezeichnete“ Gemische, sogenannte Süßstoffpaarlinge, herstellen, deren Anwendung eine wesentliche Ersparnis an Süßstoff beim Süßen der Lebensmittel ermöglicht. Die Steigerung des Süßungsgrades durch geeignete Mischung ist ein schöner Erfolg dieser Arbeiten, deren Fortsetzung sicher noch weitere Früchte zeitigen wird.

Auch die neuesten in der Deutschen Forschungsanstalt für Lebensmittelchemie von Th. Paul und seinen Mitarbeitern angestellten Untersuchungen über die saure Geschmacksempfindung führten zu bemerkenswerten Ergebnissen. Der Name „Säure“ ist von der Geschmacksempfindung hergenommen, die aber steht zu den chemischen Eigenschaften der Säuren in einem recht verwickelten Zusammenhang. Säuregrad (Wasserstoffionkonzentration) und Acidität (Intensität des sauren Geschmacks, gemessen durch die Konzentration der isoaciden Salzsäure) gehen nicht, wie man lange Zeit angenommen hat, parallel. Schwache Säuren, wie Essigsäure, Weinstein, Kohlensäure schmecken unverhältnismäßig viel saurer als ihrem Dissoziationsgrad entspricht. Die elektrolitische Dissoziationstheorie allein gibt also keine ausreichende Erklärung für das Zustandekommen des sauren Geschmacks, sondern es wirken noch andere Faktoren mit, wie z. B. Diffusionskoeffizient, Oberflächenspannung sowie Dampfdruck der verdünnten Lösungen. Die bisher von Th. Paul abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten harren noch der theoretischen Deutung. Gewisse Analogien, die sich zwischen der süßen und sauren Geschmacksempfindung ergeben haben, scheinen zu der Vermutung zu berechtigen, daß für alle vier Geschmacksqualitäten: Süß, Sauer, Salzig, Bitter ähnliche Beziehungen bestehen. Die Ergebnisse dieser Arbeiten zeigen, daß auch auf schwierigen Gebieten, wie dem der Geschmacksempfindung, die auf der Grenze zwischen Chemie und Physiologie liegt, erfolgreiche Arbeit geleistet werden kann.

Auf die Bedeutung derartiger Arbeiten hat Wilhelm Ostwald im Anschluß an den von Th. Paul während der oben erwähnten Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft in Leipzig gehaltenen Vortrag: „Physikalisch-chemische Untersuchungen über die saure Geschmacksempfindung“ hingewiesen. Die physikalische Chemie dürfte in ihrer Betätigung als Hilfswissenschaft nicht bei der Physik und Physiologie haltmachen, sondern sie müßte sich auch auf die Psychologie und weiter hinaus erstrecken. Die Untersuchungen über die Geschmacksempfindungen seien gleichfalls psychologischer Natur und stellten ähnlich wie seine Farbenlehre einen anderen Beginn des Einflusses der physikalischen Chemie auf das so wichtige und scheinbar so fernliegende Gebiet der Psychologie dar. Sie zeigten die Notwendigkeit, diese Wissenschaft auch in den Kreis der von der Gesell-

schaft deutscher Naturforscher und Ärzte gepflegten Gebiete aufzunehmen.

Die Arbeiten über die Geschmacksempfindungen bedeuten auch einen Fortschritt auf dem Gebiete der Bromatik, d. h. der Lehre von der Zubereitung der Speisen nach wissenschaftlichen und wirtschaftlichen Grundsätzen. Der systematische Ausbau dieser Lehre ist als das letzte Ziel der Lebensmittelchemie anzusehen. Der Endzweck jeder Wissenschaft muß der sein, der Menschheit zu nützen.

[A. 31.]

## Beiträge zur Qualitätsstahlanalyse.

### I. Kohlenstoff.

Von Ing. ALFRED KROPF, 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.

(Schluß von S. 197.)

Um die aus dem Schwefel der Probe gebildeten Verbrennungsprodukte Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd zurückzuhalten, da sonst durch Mitabsorption des Schwefeldioxyds, je nach dem Schwefelgehalt der Probe, zu hohe Resultate erhalten würden, werden die Verbrennungsgase nach verschiedenen Vorschlägen über Bleidioxyd, Bleichromat, Kaliumchromat plus Kaliumbichromat (9 : 1) usf. geleitet. Der Schwefel wird bei höheren Temperaturen quantitativ mitverbrannt<sup>46)</sup> und bildet neben Schwefeldioxyd auch Schwefeltrioxyd. Während Schwefeldioxyd direkt, bei Verwendung von Natronkalk als Absorptionsmittel für Kohlendioxyd, von diesem aufgenommen wird, hat das Schwefeltrioxyd insofern einen Einfluß auf das endgültige Resultat, als es aus den Waschapparaten, die ja häufig auch mit Chlorcalcium gefüllt sind, bei Anwesenheit von nur geringer Feuchtigkeit, gasförmigen Chlorwasserstoff freimacht, welches ebenfalls vom Absorptionsmittel zurückgehalten wird. Der Ansicht Kochs<sup>47)</sup>, nach welcher es überflüssig ist, das gebildete Schwefeldioxyd bei Proben mit normalen Schwefelgehalten zurückzuhalten, kann nicht beigelegt werden, sondern es ist nur anzuraten, diese Vorsichtsmaßregel immer anzuwenden. Aus demselben Grunde, wie bereits oben erwähnt, kann man wie beim Kupferoxyd auch hier Schiffchen, die mit dem nötigen Absorptionsmittel gefüllt sind, anwenden. Vorteilhafter ist es, Bimsstein U-Rohre, die mit schwefelsaurer konzentrierter Chromsäurelösung<sup>48)</sup> gefüllt sind, den Waschapparaten vorzulegen oder eine Waschflasche des Waschsystems selbst mit der Chromsäurelösung zu füllen. Bei Stahlproben, denen bis zu 0,5 g technisches Schwefeleisen, gepulvert, zugesetzt wurde, konnte festgestellt werden, daß die Schwefelverbindungen quantitativ von der Chromsäurelösung zurückgehalten wurden.

Das älteste und auch einfachste Verfahren, die bei der Verbrennung gebildete Kohlensäure zu bestimmen, ist wohl die Absorption über Natronkalk und Ermittlung der Gewichtszunahme. Der hierzu verwendete Natronkalk in die verschiedensten Formen von Absorptionsgefäßen gefüllt, soll etwas feucht und möglichst feinkörnig sein, um dem durchströmenden Gase eine große Oberfläche zu bieten. Die bei der Absorption von Kohlendioxyd freiwerdende Feuchtigkeit wird in den Natronkalkrohren angeschlossenen Chlorcalcium-, Schwefelsäure- oder Phosphorpentoxydrohren zurückgehalten. Mitunter wird Phosphorpentoxyd in kleiner Schicht im Natronkalkrohr selbst untergebracht. Die Verwendung des Phosphorpentoxyds als Absorptionsmittel ist wenig zu empfehlen bei Ausführung von Schnellproben und bei Massenbestimmungen. Es ist teuer, gibt ein lästiges Arbeiten und versagt mitunter, indem es die Rohre verstopft. Am geeignetsten wurde Schwefelsäure gefunden. Trockener, grobkörniger Natronkalk ist unverwendbar, da dieser Kohlendioxyd nicht quantitativ absorbiert. Auf die öfters hingewiesene Fehlerquelle der Temperaturschwankung beim Wägen der Absorptionsrohre ist zu bemerken, daß diese unter normalen Bedingungen nicht besteht. Es ist durch das Nachspülen der Rohre mit Sauerstoff Gelegenheit genug geboten, allenfalls vorhandene Temperaturdifferenzen in gleichmäßig temperierten Räumen auszugleichen. Unter dem Eindrucke, daß Natronkalk wohl das gebräuchlichste, aber nicht idealste Absorptionsmittel ist, schlägt L. I. Rogers<sup>49)</sup> vor, Kohlendioxyd über Natronasbest zu absorbieren, welcher auch einen schnellen Durchgang des Gasstromes erlaubt. Die Resultate waren zufriedenstellend. Um den Wägungsvorgang abzukürzen, fängt

<sup>46)</sup> Vita und Kinder, St. u. E., 1920, S. 933/36.

<sup>47)</sup> Koch, St. u. E., 1918, S. 219.

<sup>48)</sup> Siehe auch Krug, Die Praxis des Eisenhüttenchemikers und Koch a. a. O.

<sup>49)</sup> L. I. Rogers, Chem. News 1919, S. 243/44.

W. L. Morrison<sup>49)</sup> die Kohlensäure in einem Kaligefäß auf, das ständig auf der Wage steht. Diese Bestimmungsart kann nur als Versuch aufgefaßt werden, da sie sich praktisch wohl nicht durchführen läßt.

Vielfach wird die Kohlensäure in Bariumhydroxydlösung aufgefangen und der Überschuß des Hydrates mit eingestellter Säure zurücktitriert. Diesbezügliche Vorschriften gibt u. a. Kayl<sup>50)</sup> an, welcher die gebildete Kohlensäure in mehreren hintereinander geschalteten mit Barytlösung gefüllten Gefäßen absorbiert. Der Überschuß der Barytlösung wird mit  $\frac{1}{20}$ -Salzsäure zurücktitriert. Ähnlich verfahren Brady<sup>51)</sup> und Kimber<sup>52)</sup>. Gregoire, Hendrick, Pappiaux und Germain<sup>53)</sup> filtrieren das ausgefällte Bariumcarbonat in einem Filterrohr über Asbest und bestimmen die Menge der darin enthaltenen Kohlensäure gasvolumetrisch. Hierzu verwenden sie einen eigens konstruierten Apparat. Daß mit diesem Vorgang eine Verdopplung der Arbeit verbunden ist, ohne daß größere als übliche Genauigkeit damit erzielt wird, braucht nicht erst besonders betont zu werden. Cain<sup>54)</sup> titriert das abfiltrierte Bariumcarbonat. Um die Fehlerquellen der gravimetrischen Bestimmung zu umgehen, wird damit ein neues Verfahren angegeben, bei welchem ebenfalls eine Unmenge von Vorsichtsmaßregeln einzuhalten sind.

Von kohlenstoffarmen Materialien wird nach Deiß<sup>55)</sup> die gebildete Kohlensäure ebenfalls in Barytwasser eingeleitet und das ausgefällte Bariumcarbonat unter Einhaltung bestimmter Vorschriften in Bariumsulfat übergeführt, aus welchem hierauf der Kohlenstoff berechnet wird. Als Betriebsmethode kommt dieses Verfahren nicht in Frage, obwohl ihr als Ur- und Kontrollmethode ein besonderer Wert nicht abgesprochen werden kann.

Am brauchbarsten und für Schnellanalysen geeignet erscheint von den titrimetrischen Methoden jene von Kayl und sie sei mit einigen Abänderungen neben der gravimetrischen Methode bestens empfohlen. In Anwendung kommt eine beiläufig  $\frac{1}{20}$ -Barytlauge. Bei kohlenstoffarmen Stählen werden 50 ccm, bei kohlenstoffreichen 100 ccm in ein mehrfach wirkendes Absorptionsgefäß vorgeschlagen. Nach vollzogener Verbrennung und Durchspülung wird die Absorptionsflüssigkeit unter entsprechender Vorsicht mit ausgekochtem Wasser in einen 200 ccm-Kolben gespült, aufgefüllt und davon rasch durch ein gehärtetes Filter oder mittels eines Saugapparates über Asbest 100 ccm abfiltriert. Diese werden nun unter Zusatz von Phenolphthalein mit eingestellter  $\frac{1}{20}$ -Salzsäure titriert. Der Umschlag ist, da Carbonate abwesend sind, scharf zu erkennen. Ein Nachteil dieses Verfahrens ist der Mangel eines gut wirkenden einfachen Absorptionsgefäßes. Sonst werden bei Einwägen von 2 g oder 2,728 g recht zufriedenstellende Werte erhalten.

Zahlentafel 6.

Probe	Mit Natronkalk absorbiert %	Mit Barytwasser absorbiert und titriert %	Einwäge g
1	0,30	0,29	2
2	0,46	0,45	2
3	0,63	0,61	2
4	0,92	0,90	2
5	1,19	1,18	2

In seinen Grundgedanken neu ist das Verfahren von I. R. Cain und I. C. Maxwell<sup>56)</sup>. Sie leiten die Kohlensäure in eine Normallösung von Bariumhydroxyd von bekanntem elektrischen Widerstand. Dieser ändert sich in dem Maße, als Bariumcarbonat durch Kohlensäure ausgefällt wird, da er in Beziehung zur Konzentration der Lösung steht. Die Widerstandsänderung wird gemessen und daraus der Kohlenstoff berechnet. Verwendet wird hierzu eine besondere Absorptionsvorrichtung mit einer elektrischen Widerstandszelle. Das Verfahren soll auf 0,01% genau und in  $4\frac{1}{3}$  – 5 Minuten durchführbar sein. Sollten Versuche die Brauchbarkeit dieser Bestimmungsart bestätigen, so hat das Verfahren viel für sich, da es wenig manuelle Handlungen erfordert und die nicht zu umgehende Fehlerquelle der Kohlendioxydaufnahme aus der Luft bei der titrimetrischen Bestimmung zum großen Teil ausschaltet.

Die erste praktische Ausarbeitung der volumetrischen Messung der Kohlensäure von der Verbrennung führte E. Szász<sup>57)</sup> durch. Zur Verbrennung selbst verwendete er einen etwas wenig vorteilhaften Gasmuffelofen, bei welchem die Muffel aus Platin gefettet ist. Das

schon von Szász angewendete Prinzip der gasvolumetrischen Messung findet sich auch bei den neueren Apparaten, die Kless<sup>58)</sup> und Ströhlein<sup>59)</sup> in den Verkehr bringen, vor. Obwohl die Verbrennung, die bei den neueren Apparaten im elektrischen Verbrennungssofen erfolgt, unter einem gewissen Sauerstoffdruck stattfindet, schließt dieses Verfahren fast alle vorher besprochenen Mängel ein. Für die Oxydation allenfalls gebildeten Kohlenoxyds ist bei diesem Verfahren nichts vorgesehen. Jedenfalls erfordert es eine ziemlich große Übung und ist in mancher Hinsicht noch verbesserungsbedürftig. Es soll vor allem den Zweck haben, ein rasches Resultat ohne viele Operationen zu liefern. Den treffenden Ausführungen Kochs<sup>60)</sup>, welche besagen, daß die vollständige Verbrennung des Kohlenstoffs von Temperatur, Zeit, Druck und Beschaffenheit des Stahles oder der Legierung abhängt und daher das Wesen der Verbrennung im Rohre selbst liegt und nicht in der volumetrischen Messung der gebildeten Kohlensäure, muß beigestimmt werden. Kohlenstoffarme und kohlenstoffreichere Stähle geben unsichere Werte. Von Ferrolegierungen erhält man nur dann sichere Resultate, wenn sie nicht kohlenstoffreich sind und sich bei der Verbrennung vollständig aufschließen. Die Verwendung von Kupferoxyd als Zuschlag erwies sich in jedem Falle als sehr vorteilhaft, erleichterte wesentlich das Arbeiten und gab zufriedenstellende Resultate. Unter Einhaltung bestimmter Regeln, wie Verbrennung mit einem Zuschlag von Kupferoxyd, rasches Einsetzen der Probe, aufmerksame Regelung des Sauerstoffstromes, Verwendung von gesättigtem, schwach saurem Sperrwasser u. v. a. kann die volumetrische Bestimmung als Schnellprobe, bei welcher an das Resultat nicht die peinlichste Genauigkeit gestellt wird, empfohlen werden.

Nach vorstehenden Ausführungen und Untersuchungen sind für eine exakte und rasche Durchführung der Bestimmung des Kohlenstoffes durch Verbrennung, zusammengefaßt, folgende Regeln genau einzuhalten.

1. Das Einsetzen der zu verbrennenden Proben erfolgt bei Temperaturen zwischen 900 und 1100° C. Für Schnellbestimmungen wird bei 1100° eingesetzt und die Temperatur konstant gehalten.
2. Die Sauerstoffzufuhr muß während der Verbrennung selbst bei Proben mit wirksamen Zuschlägen, unbedingt je nach dem Verbrauch des Sauerstoffes verstärkt werden. Die Verbrennung ist wohl im letzteren Falle nahezu vollständig, es treten aber Kohlenstoffverluste durch Dis-oziation ein.
3. Um einerseits die Verbrennung quantitativ durchzuführen, andererseits den Verschleiß der Verbrennungsrohre möglichst zu beschränken, sollen für die Verbrennung Zuschläge, von Kupferoxyd als Sauerstoffüberträger, oder Zinkoxyd als Auflockerung, verwendet werden.
4. Da die Verbrennung des Kohlenstoffes der Probe zum Teil direkt durch Einwirkung elementaren Sauerstoffes und zum Teil indirekt durch den ihn umhüllenden gebundenen Sauerstoff vom Eisenoxyd stattfindet, so ist diese, selbst unter Anwendung gewisser Zuschläge unvollständig und es bildet sich Kohlenoxyd. Die Verbrennungsgase müssen daher über erhitzte sauerstoffabgebende Körper geführt werden.
5. Die Verbrennungsprodukte des Schwefels sind in jedem Falle, auch wenn dieser in normalen Stählen, recht niedrig ist, zurückzuhalten. Sie sind unbedingt eine Fehlerquelle.
6. Die gangbarste Art der schließlichen Bestimmung des Kohlenstoffes ist die Absorption der Kohlensäure mit Natronkalk und Ermittlung der Gewichtszunahme. Soll die titrimetrische Bestimmung unter Verwendung von Barytwasser, Anwendung finden, so ist empfohlen, den Überschuß des Bariumhydroxydes in einem aliquoten Teile durch Titrieren mit Salzsäure zu ermitteln.
7. Die gasvolumetrische Bestimmung des Kohlenstoffes ist etwas beschränkt für Schnellbestimmungen geeignet. Vorstehende Maßregeln sind bei diesem Verfahren besonders genau einzuhalten.
8. Für die Erhaltung genauer Resultate ist es zweckmäßig, mit hohen Einwägen zu arbeiten. Um Zeitverluste zu vermeiden ist die Verwendung von Normalgewichten (2,728 g u. a.) am geeignetsten.

Der Ermittlung des Kohlenstoffes durch Verbrennung, bieten einige Stahllegierungen und Ferrolegierungen Schwierigkeiten. Diese sind weniger in der schweren Schmelzbarkeit der Legierungsbestandteile und Metalle zu suchen, als in der kleineren Verwandtschaft zum Sauerstoff und hauptsächlich in der Anwesenheit un- oder nur schwer zersetzlicher Kohlenstoff-Metallverbindungen, in Carbiden. Solche sind vorhanden in mit Chrom legierten Stählen und in hoch- und niedriggekohlten Ferrochromen als Chromcarbid, in Schnellschnittstählen als hauptsächlich Wolfram- und Chromcarbid, in Siliciumstählen und Siliciumlegierungen, wie Fe Si, Si Al Mn, Mn Si u. a. als Silicium-

<sup>49)</sup> Morrison, Eng. Min. J. S. 1912, 1785/86.

<sup>50)</sup> Kayl, Stahl u. Eisen 1912, S. 1427.

<sup>51)</sup> Brady, J. Ind. Eng. Chem. 1914, S. 843/45.

<sup>52)</sup> Kimber, Chem. Met. Eng. 1918, S. 512/14.

<sup>53)</sup> Gregoire, Hendrick, Pappiaux u. Germain, Annal. Chim. anal. appl. 1913, S. 1/8.

<sup>54)</sup> Cain, J. Ind. Eng. Chem. 1914, S. 465/68.

<sup>55)</sup> Bauer-Deiß, a. a. O.

<sup>56)</sup> I. R. Cain und I. C. Maxwell, J. Ind. Eng. Chem., 1919, S. 852/60.

<sup>57)</sup> E. Szász, Ztschr. f. angew. Chem., 1913, S. 281.

<sup>58)</sup> P. Kless, Düsseldorf. Chem.-Ztg., 1917, S. 108.

<sup>59)</sup> Ströhlein & Co., Düsseldorf, Chem.-Ztg., 1916, S. 773.

<sup>60)</sup> Koch, a. a. O.

carbid und Aluminiumcarbid usw. Die Carbide sind selbst unter Anwendung höchster Temperaturen nahezu unzersetzlich, und man kann ihnen nur mit aufschmelzenden Mitteln beikommen. Für die Verbrennung im Röhrenofen eignen sich hierzu am besten Kupferoxyd und Bleioxyd oder Bleioxyd. Für die Anwendung dieser Oxyde als Zuschlag spricht der Umstand, daß sie Oxyde von leicht oxydier- oder reduzierbaren Metallen sind und bei der Verbrennungstemperatur des Stahles schmelzen, in welchem Zustande sie die zu prüfenden Substanzen leicht angreifen. Kupferoxyd schmilzt bei 1084° C, Bleioxyd bei Rotglut, das ist etwa 800° C, Bleisuperoxyd und Bleichromat sind bei höheren Temperaturen zersetzlich. Während für niedrig und unlegierte Stähle die doppelte Menge von der Einwage der Substanz, an Zuschlag genügt, wurde bei höher legierten Stählen und Ferrolegierungen ungefähr die dreifache Menge an Zuschlägen angewandt. Zweckmäßig wurden die Einwagen der leichteren Aufschmelzbarkeit wegen kleiner genommen. Die Substanz selbst wird in möglichst feiner Form zur Verbrennung gebracht. Es werden somit von höher legierten Nickel- (über 10% Ni), Mangan-, Silicium-, Chrom-, Chrom-Nickel-, Wolfram-, Chrom-Wolfram-, Chrom-Wolfram-Molybdän- alle Titan-, Uran-, Bor-, Cobalt- und sonstige Stähle, sowie von Steellit, 1 g der möglichst fein zerkleinerten Substanz eingewogen, mit etwa 3 g geglühtem Kupferoxyd gut vermengt und nun bei möglichst hoher Temperatur (1100 bis 1200° C) rasch, unter Einhaltung vorgenannter Regeln, verbrannt.

Von Ferrochrom niedrig- und hochgeköhlt, Ferromangan, allen Sorten von Roheisen, ferner von Spiegeleisen u. a. kohlenstoffreichen Rohlegierungen bringt man nur  $\frac{1}{2}$  g der feinstgepulverten Substanz zur Verbrennung.

Ferrosilicium, alle anderen Silicium-Aluminium-Manganlegierungen, Ferro-Wolfram, Ferro-Vanadin, Chrommetall, Ferronickel, Ferrocobalt, Nickelmetall, Cobaltmetall, Ferro-Uran, Ferro-Tantal, Ferro-Zirkon, Ferro-Bor, werden wie oben mit einer Einwage von 1 g gepulverter Substanz und 3 g geglühten Kupferoxyd normal verbrannt. Auch siliciumreiches Ferro-Titan schließt sich unter diesen Umständen leicht auf. Gewisse Ferrolegierungen wie Fe Ti, Fe B, Fe V u. a. enthalten meist Nitride, die bei der Verbrennung Stickstoffdioxid liefern. Dieses wird auch vom Natronkalk aufgenommen. Um dies zu verhindern, müssen die Verbrennungsgase noch über eine auf etwa 400° C erhitze Kupferspirale, die hinter dem Kupferoxyd eingeschaltet ist, geleitet werden. Die Kupferspirale muß vor jeder Bestimmung erneuert werden. Gebrauchte Kupferspiralen werden zu diesem Zwecke im Wasserstoffstrome reduziert.

Bei der Verbrennung von Ferromolybdän bildet sich eine größere Menge von flüchtigem Molybdänoxid. Um dieses zurückzuhalten werden die Verbrennungsgase durch zwei mit konzentrierter Chromsäure gefüllte Waschflaschen geleitet. Die Verbrennung selbst wird bei etwa 600° C unter nachheriger Steigerung bis 1150° vorgenommen.

Bei der Durchführung der Versuche erwies sich die Anwendung des Chloraufschlusses für die schwer zu verbrennenden Legierungen, wie Fe Cr, hochprozentige Cr-Legierungen, Fe Ti u. a. vollständig überflüssig. Da nun dieses Verfahren bald der Veranlassung angehöre wird, so ist es nicht in den Bereich der kritischen Untersuchung aufgenommen worden und es erübrigt sich eine nähere Behandlung desselben.

Schon im Jahre 1914 gab Glauser in der Chemiker-Zeitung<sup>61)</sup> einen vorläufigen Bericht über Versuche der Verbrennung von Eisen und Stahl mit, in Form von Telluridioxyd, gebundenem Sauerstoff. In der Ztschr. f. angew. Chem.<sup>62)</sup> beschrieb er die Ergebnisse umfassender Versuche ausführlich und gab Anleitungen zur Untersuchung verschiedener Materialien. Das Verfahren ist in vollem Umfange anwendbar für die Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl, jedoch beschränkt anwendbar für Ferrolegierungen. Die Bestimmungsdauer ist dieselbe, eher etwas länger als bei der Verbrennung im Sauerstoffstrome. Die Apparatur hierzu ist erblühend einfach. Der Einführung in Stahlwerkslaboratorien dürfte der hohe Kostenpunkt des Telluridioxyds entgegenstehen. Auch ist die Methode für Schnellbestimmungen nicht so hervorragend geeignet. Andere, auf wesentlich anderer Grundlage aufgebaute Kohlenstoffbestimmungsverfahren von halbwegs praktischem Werte sind nicht bekannt geworden. Mit D. R. P. 319255, Kl 18 c vom 22. 11. 1918 ließ sich Br. D. Enlund ein Verfahren zur Bestimmung des Fremdstoffgehalts, insbesondere des Kohlenstoffes von Eisen und Stahl schützen, in dem der elektrische Leitungswiderstand eines gehärteten und eines ungehärteten Materialstückes bestimmt wird, wobei der Unterschied zwischen den Widerständen den Gehalt an Kohlenstoff und anderen im Materiale befindlichen Fremdstoffen angibt. Inwieweit dieses Verfahren für eine praktische Anwendung im Laboratorium in Frage kommen könnte, wurde nicht erprobt.

Ergänzend sollen noch neben den bereits erwähnten Verfahren, die in den letzten 10 Jahren veröffentlichten Methoden angeführt werden. Brettner<sup>63)</sup> beschreibt ein Verfahren der Kohlenstoffbestimmung mittels Allihn'scher Filtrierrohre. Ein Verfahren und einen Apparat zur Kohlenstoffbestimmung im Eisen und Stahl gibt Lennström<sup>64)</sup> an. Die ausführliche Arbeit von E. Müller und B. Diethelm<sup>65)</sup> ist von anderen Autoren mehrfach genannt worden. Um festzustellen, ob im Gasstrome noch Kohlendioxyd anwesend ist, prüft Th. C. Watters<sup>66)</sup> den abgehenden Sauerstoff durch Einleiten in eine äußerst schwache, mit Phenolphthalein versetzte Natronlauge. Spuren von Kohlendioxyd entfärben die Lösung. Weiter beschreiben das Verfahren der direkten Verbrennung, Dennstedt und Klünder<sup>67)</sup>, Boyle<sup>68)</sup>, Brown<sup>69)</sup>, Robinson<sup>70)</sup>, Blount<sup>71)</sup> u. a. Mikrochemisch bestimmt Emmich<sup>72)</sup> und mikroskopisch Portevin<sup>73)</sup> den Kohlenstoff. In letzterer Arbeit ist besonders auf die ungleichmäßige Verteilung des Kohlenstoffes bei der Messung des relativen Verhältnisses von Perlit und Ferrit hingewiesen und es wird des Näheren angegeben wie die durch die Heterogenität verursachten Irrtümer auszuschließen sind. Daß von Gercke und Patzukoff<sup>74)</sup> beschriebene Verfahren der Kohlenstoffbestimmung in Ferrochrom durch Aufschließen der Substanz mit kohlenstofffreiem Natriumsuperoxyd und gravimetrischer Bestimmung der aus dem Kohlenstoff gebildeten Kohlensäure leidet unter dem Mangel an wirklich kohlenstofffreiem Natriumsuperoxyd. Auch bietet es der längeren Bestimmungsdauer wegen gegenüber dem Verbrennungsverfahren keinen Vorteil.

#### Das colorimetrische Verfahren.

Die colorimetrische Bestimmung des Kohlenstoffes wurde 1863 von Eggerts vorgeschlagen und 1881 von ihm weiter modifiziert. Er legte damals noch kein Gewicht darauf, daß die Vergleichsstähle dieselbe Stahlart sein und dieselbe Wärmebehandlung durchgemacht haben müssen, wie der zu untersuchende Stahl. Zuerst wies Parker auf diese Punkte hin. Hogg, den Einfluß der Wärmebehandlung für die colorimetrische Bestimmung erkennend, schlug bereits eine Einteilung der Kohlenstoffarten des Stahles vor. Eine andere Einteilung traf Jüptner und nach diesem unterscheidet man im Stahl:

1. Härtenden Kohlenstoff, (Härtungskohle), löslich in kalter Salpetersäure und beim Erhitzen auf etwa 100° C als Gas entweichend.
2. Carbiden Kohlenstoff (Carbidkohle), in kalter Säure unlöslich, löslich beim Erhitzen unter Braunfärbung der Lösung, die in der hierauf abgekühlten Lösung stärker hervortritt.
3. Graphitischen Temperkohlenstoff (Temperkohle), eine dunkle unlösliche, amorphe Masse.
4. Graphit, der sich von der Temperkohle nur durch das Aussehen unterscheidet.

Während man die letzten drei Arten des Kohlenstoffes bestimmen kann, ist die Möglichkeit der Bestimmung der Härtungskohle höchst unsicher und mit großen Schwierigkeiten verbunden. In Stählen, die keine besondere Wärmebehandlung durchgemacht haben und die normal erkaltet sind, ist das Verhältnis der Carbidkohle zu Härtungskohle stets gleichmäßig 3:1, d. h. 75% des Gesamtkohlenstoffes sind als Carbidkohle, 25% als Härtungskohle vorhanden. Beim Lösen in Salpetersäure bilden sich aus der Härtungskohle Dinitroderivate niedriger Kohlenwasserstoffe, die beim Erhitzen auf 100° C durch Oxydation oder Molekülwanderung in gasförmige oder farblose Verbindungen übergehen. Carbidkohle bildet Dinitroderivate höherer Kohlenwasserstoffe, die in der Kälte unlöslich sind, in der Hitze sich aber mit dunkelbrauner Farbe auflösen<sup>75)</sup>. Im gehärteten Stahle ist der gesamte Kohlenstoff als Härtungskohle gelöst. Wird nun gehärteter Stahl durch Erwärmen auf bestimmte Temperaturen angelassen, oder vergütet oder ausgeglüht, so wird das eingangs erwähnte Verhältnis zugunsten der Carbidkohle geändert, indem diese nun in größerer Menge auftritt, als in normal wärmebehandelten Stählen. Es wird daher bei der colorimetrischen Bestimmung ein größerer Kohlenstoffgehalt vorgefälscht. Jede Wärmebehandlung des Stahles übt daher auf die colorimetrische Bestimmung einen Einfluß aus.

Neben Kohlenstoffstählen werden in Qualitätsstahlwerken legierte Stähle erzeugt. Von den Legierungen üben größere Mengen Mangan,

<sup>63)</sup> Brettner, Chem.-Ztg. 1910, S. 578/79.

<sup>64)</sup> Lennström, Skand. G. 1910, S. 159/60.

<sup>65)</sup> Müller u. Diethelm, Ztschr. f. angew. Chem. 1910, S. 2114/23.

<sup>66)</sup> Th. C. Watters, Jr. Age, 1910, S. 758.

<sup>67)</sup> Dennstedt u. Klünder, Chem.-Ztg. 1910, S. 485/86.

<sup>68)</sup> Boyle, Jernk. Ann. 1912, S. 1/11.

<sup>69)</sup> Brown, Met. Chem. Eng. 1914, S. 309.

<sup>70)</sup> Robinson, Chem.-Ztg. 1912, S. 1012.

<sup>71)</sup> Blount, Analyst, 1918, S. 268.

<sup>72)</sup> Emmich, Ztschr. f. angew. Chem. 1915, S. 489.

<sup>73)</sup> Portevin, J. Soc. Chem. Ind. 1917, S. 459.

<sup>74)</sup> Gercke u. Patzukoff, St. u. E. 1912, S. 439.

<sup>75)</sup> Campbell u. Haskins, Iron and Steel Inst. 1—4/9, 1913.

<sup>61)</sup> Glauser, Chem.-Ztg. 1914, S. 187.

<sup>62)</sup> Glauser, Ztschr. f. angew. Chem. 34, 154 [1921].

Nickel in Mengen über 1% und Kobalt infolge Farbenänderung einen Einfluß auf das colorimetrische Verfahren aus, Chrom, Silicium, Wolfram, Graphit, Schlacke u. a. stören die Bestimmung durch Färbung und Suspension. Da sich nun in Stahlwerkslaboratorien die Bestimmung des Kohlenstoffs, vielfach und regelmäßig auch auf besonders wärmebehandelte und legierte Stähle erstreckt, so kommt man daselbst immer mehr und mehr von der Anwendung dieser Bestimmungsmethode ab. Als Schnellmethode, wie sie sie Spüller<sup>75)</sup> in der Weise modifizierte, daß er die Erhitzungsdauer auf 5 Minuten reduzierte, indem er die Erhitzungstemperatur mittels Paraffinbades auf 135°C erhöhte, leistete sie früher vorzügliche Dienste, ist aber heute durch die trockene Verbrennung überholt. Für die rasche Klassifizierung unbekannter Stahlsorten ist jedoch die Eggerts-Methode neben anderen qualitativen Proben wertvoll und möge bestens empfohlen sein. Auch in Eisen- und Martinstahlwerkslaboratorien findet noch dieses Verfahren wegen seiner Billigkeit ausgiebige Anwendung. Handelt es sich darum, nicht präzise, sondern auf etwa 0,03% genau sehr rasch den Kohlenstoff zu ermitteln, so kann folgendes Verfahren mit recht gutem Erfolg angewandt werden. 1 g der Substanz wird in einem gewöhnlichen etwa 200 ccm fassenden Becherglase in 20 ccm Salpetersäure ( $d=1,18$ ) gelöst, zur Entfernung der nitrosen Dämpfe aufgeköcht und hierauf noch 1 Minute im Kochen gehalten. Die Lösung wird nun in ein 250 ccm Maßgefäß (Schüttelzylinder, Rund- oder Erlenmeyerkolben u. v. a.) überspült und mit destillierten Wasser zur Marke aufgefüllt. Je nach der Intensität der Farbe, zu deren Schätzung wohl etwas Übung nötig ist, wählt man sich nun einen oder zwei entsprechende Normalstähle, die ebenso behandelt werden. Mit diesen vergleicht man dann die Probe gegen einen dunkeln Hintergrund. Besser ist es, sich einige Zuckercaramellösungen, die man eingestellt hat, vorrätig zu halten und mit diesen zu vergleichen. Hat man sich darin einige Übung angeeignet, so kann der Kohlenstoff auf annähernd 0,05% ohne Vergleichslösung geschätzt werden. Auf die schon seit langem bekannte Methode die Proben zum Vergleiche auf Farbgleichheit zu verdünnen, weist I. F. Kohout<sup>76)</sup> hin. Le Chatelier und Bogitsch<sup>77)</sup> lösen 1 g des Stahles zunächst in 20 ccm Salpetersäure und setzen nach dem Aufkochen weitere 30 ccm Salpetersäure 1,33 zwecks rascher Lösung der Carbide zu und kochen weitere 3 Minuten. Die abgekühlte Lösung vergleichen sie mit Normalstählen oder Caramellösungen. In der Fortsetzung der Arbeit erörtern sie die bereits allbekannten Einflüsse der Legierungsbestandteile Mangan, Chrom, Nickel, Silicium u. a. auf die colorimetrische Bestimmung.

#### Qualitative Proben.

Für den qualitativen Nachweis des Kohlenstoffs in reinen Kohlenstoffstählen auf chemischem Wege, eignet sich vorzüglich die Eggerts-Methode, die in der verkürzten Form angewendet werden kann. In legierten Stählen leistet die Methode von Penfield<sup>78)</sup> sehr gute Dienste. Nach diesem wird die zerkleinerte Substanz in einem schwer schmelzbaren Rohre in dem sich nahe dem offenen Ende ein Tropfen Barytlösung befindet, mit vorher durch Schmelzen gereinigtem Bleichromat aufgeschlossen. Das Auftreten eines Bariumcarbonathäutgens auf dem Tropfen, gegebenenfalls nach Verschließen des offenen Rohrendes mit dem Finger und Enternen aus der Flamme, weist auf Anwesenheit von Kohlenstoff hin. Die Methode ist sehr empfindlich. Um jeden Einfluß irgendeiner Fehlerquelle auszuschließen, werden die beim Schmelzen auftretenden Gase in ein kleines mit Bariumhydroxidlösung gefülltes Gefäß gesaugt und die durch Kohlensäure hervorgerufene Trübung beobachtet.

#### Physikalische Proben.

Für die qualitative Beurteilung der durch den Kohlenstoff bedingten Härte eines normal behandelten Stahles wird das Bruchaussehen herangezogen. Dasselbe hängt aber zu stark von der richtigen Wärmebehandlung und Bearbeitung ab und ist vielfach bei den weichen Proben unzuverlässig. Legierungsmetalle beeinflussen das Bruchgefüge. Sicherer ist schon die Beurteilung des Bruches und des Biegewinkels gehärteter Stücke (Zainprobe). Zur weiteren Beurteilung benutzt man die Biegeprobe und ermittelt, bei den härteren Proben nach dem Biegungswinkel, bei den weicheren Proben nach den jeweiligen Einrissen des gebogenen und eingeschnürten Teiles, die Härte. Eine sehr zuverlässige technologische Probe, die besonders in Steiermark stark geübt wird, ist die sogenannte Plattelprobe. Nach dieser wird das Ende eines Probestückes in der Länge von etwa 10 cm auf ein dünnes Plättchen von etwa 2 cm Breite und 1 mm Dicke rotwarm herunter geschmiedet, die nochmals erwärmte dunkelrotglühende Probe im

mäßigen Luftstrom abgekühlt und nun jener Winkel festgestellt, bei welchem die Probe beim Umschlagen eben beginnt einzureißen (s. Fig. 2). Weiche Stahlsorten bis zu 0,40% Kohlenstoff werden, bevor sie umgeschlagen werden, noch in Wasser gehärtet (s. Fig. 3). Diese Härteprobe hat einen besonderen Wert für die Beurteilung weichen Werkzeugstahles (0,60–0,75% C). M. Bermann<sup>79)</sup> benutzte die schon längst bekannte Tatsache, daß verschiedene Stahlsorten beim Schleifen auf der Schmirgelscheibe verschiedenartige Funkenerscheinungen geben, um diese Erscheinung systematisch für alle Stahlqualitäten auszuarbeiten und eine Regel hierfür aufzustellen. Seine Arbeit stieß auf mancherlei Widerspruch<sup>80)</sup>. Wenn auch die in diese Arbeit gesetzten Erwartungen zu gewagt sind, so bleibt die Funkenprobe in bescheidener Anwendung immer noch ein gutes Untersuchungsmittel. Mit einiger Übung kann aus der Anzahl der Stacheln des Strahlenbüschels festgestellt werden, ob der Stahl wenig oder viel Kohlenstoff besitzt. Sehr leicht kann ein Chromgehalt und ein Wolframgehalt von 1% aufwärts an der rötlichen Farbe des stachelarmen Funkens festgestellt werden. Schwerer sind Silicium, Nickel und Mangan festzustellen. Ich fand dieses Verfahren vielfach in Werkstätten von Professionisten mit guter Sicherheit angewendet und bediente mich selbst bei Sortierung größerer Stahlmengen im Freien derselben. Eine diesbezügliche Arbeit erschien auch im vergangenen Jahre<sup>81)</sup>.

Für die schnelle Ermittlung der Härte eines Stahles verdient die Brinellsche Kugeldruckprobe besondere Beachtung. Leider ist diese sonst so sichere Methode auch von der Wärmebehandlung und Bearbeitungsweise des Stahles abhängig. Ich habe versucht, die Kugeldruckprobe bei Vorproben, neben der Bruch- und Härteprobe, zur Feststellung des beiläufigen Kohlenstoffgehaltes beim Ofen direkt anzuwenden, doch habe ich die Versuche noch nicht abschließen können. Als vorläufiger Bericht sei folgendes mitgeteilt:

Die gut rotwarm geschmiedeten Proben wurden nach dem Schmieden nochmals auf durchgehende Rotglut erhitzt und hierauf im mäßigen Luftstrom langsam abgekühlt. Die Abkühlungsdauer war etwa 10 Minuten. Auf der mit einer feinen Schmirgelscheibe geschliffenen Fläche wurde der Kugeldruck mit 3000 kg Belastung erzeugt. Die Versuche ergaben eine Reihe von Werten, die kurvenmäßig dargestellt wurden (s. Fig. 4). Die Härten waren bei den Versuchsproben durchwegs um beiläufig 10% höher als bei normal fertiggewalztem und geschmiedetem Materiale. Proben mit einem Kohlenstoffgehalte über 0,5% ergaben unsichere Werte, was in der Art der Abkühlung begründet ist. Natürlich kann die Kugeldruckprobe in diesem Falle nur für unlegierte Material angewendet werden. Auch Zagematerial gibt kugelgedrückt stets eine

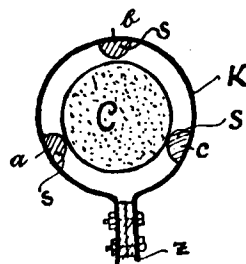


Fig. 1. Verbrennungssofen.  
Erläuterungen im Text, S. 193, r. Sp.

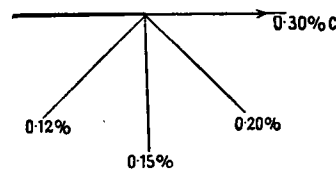


Fig. 2.

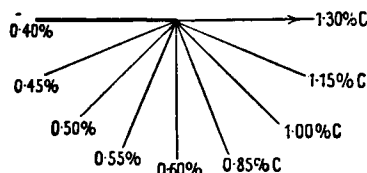


Fig. 3.

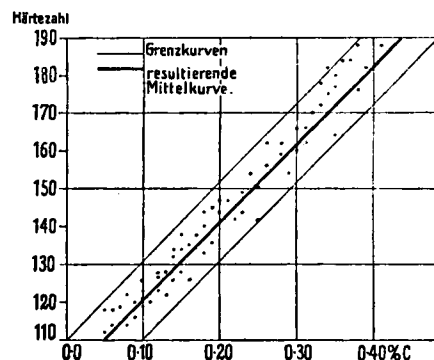


Fig. 4.

etwas höhere Härte als seiner Zusammensetzung entspricht und bei dem schließlich fertiggewalzten Produkte festgestellt wird.

Ich will diese Arbeit nicht abschließen, ohne bei den Stahlwerkschemikern anzuregen, die physikalischen neben den chemischen Unter-

<sup>75)</sup> Spüller, Chem. Ztg. 1899, S. 476.

<sup>76)</sup> I. F. Kohout, Chem.-Ztg. Rep. 1912, S. 126.

<sup>77)</sup> Le Chatelier u. F. Bogitsch, Compt. rend. 1916, S. 709/14 und 731/35.

<sup>78)</sup> Mixter u. Haigh, I. Am. Chem. Soc. 1917, S. 374/75.

<sup>79)</sup> M. Bermann, Zeitschr. d. V. d. Ing. 1909, S. 171 ff.

<sup>80)</sup> St. u. E. 1909, S. 1112 ff.

<sup>81)</sup> G. H. Metalltech. 1920, S. 104.

suchungsmethoden zur sicheren Beurteilung der Stablqualitäten weiter auszuarbeiten und sie zu brauchbaren Untersuchungsverfahren zu machen.

#### Nachtrag\*).

In dieser Zeitschrift beschrieben vor kurzem Breisch und Chalupny<sup>82)</sup> die Methoden zur Bestimmung des Kohlenstoffes im Nickelmetall. Ihre Beobachtungen bei der direkten Verbrennung decken sich mit vorstehenden Ausführungen. Auf die Beschreibung der Bestimmung des Kohlenstoffes im Ferronickel, Nickelmetall, Ferrokobalt, Kobaltmetall (Kobalt verhält sich bei der Verbrennung ebenso wie Nickel), sowie in Nickel- und Kobaltlegierungen im besonderen, wurde nicht eingegangen, da in der allgemeinen Beschreibung der Kohlenstoffbestimmungsmethode alle nötigen Momente zur Erzielung eines richtigen Resultates angeführt sind, die ebenso für die Verbrennung von Nickelmetall gelten. Danach werden kleine Einwagen (1 g) der möglichst zerkleinerten Substanz mit der dreifachen Menge Kupferoxyd vermengt und bei der üblichen Temperatur (1100–1200°C) im Sauerstoffstrom verbrannt. Die Verbrennungsgase müssen unbedingt über erhitztes Kupferoxyd geleitet werden. Von der Verwendung eines Platinsternes oder zusammengerollten Platindrahtnetzes wurde abgesehen, da diese durch die bei der Verbrennung entstehenden Rauchmengen oberflächlich belegt und bald unwirksam werden. Ein vorgelegtes Asbestfilter, wie dies bei der Kupferoxydröhre angewendet wird, dürfte dies vermeiden. Da durch die Verbrennung im Sauerstoffstrom einwandfreie Ergebnisse erhalten werden können, besteht auch für dieses Metall keine Veranlassung, ein anderes Kohlenstoffbestimmungsverfahren anzuwenden. [A. 21.]

### Paul Jacobson.

#### Ein Nachruf von C. Harries<sup>1)</sup>.

(Eingeg. 4./3. 1923.)

Still und von weiten Kreisen kaum bemerkt, ist Paul Jacobson vorzeitig dahingegangen. Den Einfluß seiner großen literarischen Unternehmungen auf die Entwicklung der Chemie werden erst spätere Generationen voll einzuschätzen in der Lage sein. Einiges zu seiner Würdigung beizutragen, ist der Zweck dieser Zeilen.

Über seine Jugendzeit konnte ich wenig in Erfahrung bringen. Er wurde in Königsberg in Preußen 1859 geboren, wo sein Vater Geheimer Medizinalrat und Professor war<sup>2)</sup>. Die hohe Kultur des Elternhauses war richtunggebend für sein späteres Leben.

Im Jahre 1893 erschien der I. Band des Lehrbuches der organischen Chemie von Victor Meyer und Paul Jacobson. Da kam Emil Fischer eines Tages ins Berliner Laboratorium und bemerkte: „Der Jacobson in Heidelberg hat meine Zuckerarbeiten zusammengefaßt. Wissen Sie, das hat er ausgezeichnet gemacht. Das kann kein anderer. Den müssen wir nach Berlin holen.“ Auf die Bemerkung, Victor Meyer dürfte doch auch seinen Anteil haben, erfolgte Ablehnung. Aber erst 1896, als Ferdinand Tiemann von seinem Posten als Redakteur der Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft zurücktrat, wurde Paul Jacobson zum Generalsekretär derselben nach Berlin berufen. Es hat sich aber später kein näheres Verhältnis zwischen diesen beiden außerordentlich verschiedenen Naturen herausgebildet. Emil Fischers allzu positive Art stand im Gegensatz zu der betrachtamen philosophischen und künstlerischen Veranlagung Jacobsons. Ich glaubte damals, daß dessen kühle Reserve Emil Fischer mißtrauisch machte. Erst viel später habe ich mir die Ursache des Mißtrauens erklären können. Jacobson hat aus seiner Bewunderung für die Persönlichkeit und die Leistungen Emil Fischers niemals ein Hehl gemacht.

Zwischen Jacobson und mir entstanden allmählich freundschaftlichere Beziehungen, obgleich ich ihm mit meiner ungehemmten Ausgelassenheit oft auf die Nerven gefallen sein mag. Sein empörtes und warnendes „Harries! Harries!“ klingt mir noch heut in den Ohren.

Eines Tages trat er an mich mit der Frage heran, ob ich nicht das damals sehr aktuelle Kapitel der hydroaromatischen Verbindungen, Terpene und Campher, für sein Lehrbuch bearbeiten wollte. Wir schlossen einen Vertrag, indem ich die experimentelle Sachkenntnis in dem noch recht ungeordneten Gebiet einbrachte und er es übernahm, mich in der künstlerisch literarischen Zusammenstellung des Stoffs zu unterweisen. Das solcherweise entstandene Werk (1902)

\*) Diese Arbeit war seit 1. 11. 1921, bei der Schriftleitung der Chemiker-Zeitung hinterlegt und konnte erst jetzt der Veröffentlichung zugeführt werden.

<sup>82)</sup> Dr. Breisch und Dr. Chalupny, Ztschr. f. angew. Chemie 1922, S. 671.

<sup>1)</sup> Das Lebenswerk von Jacobson ist schon von Rassow kurz gewürdigt worden (Ztschr. f. angew. Chem. 36, 100). Die Schriftleitung gibt gerne den Ausführungen von C. Harries Raum wegen der darin enthaltenen wertvollen persönlichen Erinnerungen.

<sup>2)</sup> Vgl. Degener, 8. Ausg., S. 716.

fand die Anerkennung der daran interessierten Fachgenossen, wie A. von Baeyer, Otto Wallach und Julius Bredt. Da heute der Stand der Publikationen in literarischer Beziehung ein recht ungleichartiger ist<sup>3)</sup>, dürfte es von Interesse sein, einiges von den Richtlinien zu erfahren, die Jacobson bei seiner Schriftstellerei befolgte.

Er meinte, eine wissenschaftliche Abhandlung, ganz gleich welchen Charakters, müsse so abgefaßt werden, daß man schon beim bloßen Durchblättern einen Eindruck von dem Inhalt und den Resultaten erhalte. Dieses erziele man durch gute Unterteilung des Stoffs unter Anbringung von Überschriften. Viele Druckseiten ohne Unterteilung vergrämen den Leser. Auch müßten ein möglichst knapper Stil und kurze Satzbildung eingehalten werden, ohne daß dabei eine gewisse Behaglichkeit verlorengehe. Superlative und subjektive Werturteile wären möglichst zu vermeiden. Mit der peinlichen Kontrolle der Zitate, welche erschöpfend angebracht werden sollten, hat er mich weidlich geplagt. An diese gemeinsame Arbeit denke ich mit Freuden zurück, ist er mir doch ein allzeit gütiger Lehrmeister gewesen.

Jacobson war ein begnadeter Schriftsteller. Ich habe dicke Manuskripte von ihm gesehen, die kaum eine Korrektur enthielten. Er hatte sie direkt aus dem Kopfe in der Form niedergeschrieben, die nachher so hoch geschätzt wurde. Wie anders war der schriftstellerisch oft so bewunderte A. W. von Hofmann, mein alter Lehrer, dessen Manuskripte derartig durchstrichen und überschrieben waren, daß der Setzer schlimme Mühe beim Entziffern gehabt haben muß. Hofmann hat mir selbst darüber geklagt, welche Schwierigkeiten es ihm mache, den richtigen Ausdruck zu finden. Ich will natürlich mit dieser Gegenüberstellung nicht behaupten, daß diejenigen Leute, denen das Schriftstellern leicht fällt, immer die besseren Schriftsteller sein müßten. Die Erfahrungen lehren sogar meist das Gegenteil. Übrigens wurde Jacobson das Sprechen ebenso leicht, wie das Schreiben. Er konnte die schwierigsten wissenschaftlichen Probleme mit einer beispiellosen Gewandtheit im Ausdruck erledigen. Ich habe Ähnliches nur noch bei Heinrich Rubens<sup>†</sup> erlebt. Jacobsons Kolleg war infolgedessen in früheren Jahren sehr gesucht.

Bei der Schilderung der schriftstellerischen Tätigkeit Jacobsons bietet sich mir eine Gelegenheit, auf einen Unterschied hinzuweisen, der nach meiner Erfahrung von wenigen genügend eingeschätzt oder auch nicht verstanden wird; den Unterschied zwischen dem experimentell und dem schriftstellerisch arbeitenden Chemiker. Aus demselben ergeben sich beträchtliche Unstimmigkeiten.

Es ist eine bedauerliche Tatsache, daß die hervorragend experimentell veranlagten Chemiker sich schwer oder gar nicht dazu bequemen wollen, ein Lehrbuch abzufassen. Das gilt für A. v. Baeyer und Emil Fischer und noch für viele andere. Emil Fischer lehnte jedes Ansinnen derart an ihn schroff ab. Er bemerkte einmal, Schriftstellerei könne man denen überlassen, die sonst nichts Besseres zuwege brächten. Ich habe demgegenüber folgende Gedankengänge geltend zu machen: Der erfahrene Experimentator besitzt häufig ein ganz anderes Bild von der Wichtigkeit einer Reaktion oder einer Körperklasse für die Entwicklung der Chemie, als der meistens nach rein systematischen oder theoretischen Gesichtspunkten arbeitende Schriftsteller. Man kann dies feststellen, wenn man ältere Lehrbücher durchsieht und vergleicht, was heute wichtig geworden ist und was früher von den Verfassern dafür angesehen wurde. Man wird viel schiefe Beurteilung darin finden. Ein Schriftsteller wird insbesondere selten für die technisch experimentellen Schwierigkeiten wahres Verständnis haben. Für ihn ist Körper Körper, ganz gleich, ob seine Entdeckung mühelos oder mit außerordentlicher Geschicklichkeit des Erfinders verbunden war, und ob aus der dabei angewandten neuen Methodik erst eine ganze Anzahl anderer Körpergruppen zugänglich wurde.

Ähnliche Überlegungen sind es gewesen, die Victor Meyer seinerzeit mit Paul Jacobson zur gemeinsamen Bearbeitung des großen Lehrbuches zusammenführten. Jacobson hatte für dieselben weitgehendes Verständnis durch die Schulung seitens der glänzenden Persönlichkeit Victor Meyers empfangen. Er hatte zwar seine Forschertätigkeit im Laboratorium der alten Gewerbeakademie in Berlin begonnen, war aber bald Victor Meyer nach Göttingen und später nach Heidelberg gefolgt. Zuerst arbeitete er über  $\beta$ -Naphthalin und  $\beta$ -Naphthochinon, dann über Anhydroverbindungen des o-Amidophenylmercaptans, die er auf anderem Wege als A. W. v. Hofmann bereiten lehrte. Später (1892) fand er die sogenannte Semidinumlagerung, die Umlagerung von in Parastellung substituierten Hydrazobenzolen zu Benzidinderivaten. Die abschließende Zusammenstellung dieser umfangreichen Studien ist erst vor kurzer Zeit in Liebigs Annalen 428 (1922) erschienen.

Als aber infolge der Übersiedlung nach Berlin seine schriftstellerische und redaktionelle Tätigkeit wuchs, fand er nicht mehr

<sup>3)</sup> Vgl. Dr. Fr. G. Hoffmann, Ztschr. f. angew. Chem. 36, 30 [1923].