

mit Wasserstrahlpumpe. Die Anordnung dieser Filtriervorrichtung gestattet, während der Dauer der Filtration die Filterfläche mit dem Lösungsmittel bedeckt zu halten, wodurch die Bildung basischer Salze vermieden wird. Die Filtrierdauer ist auch bei Anwendung von Membranfiltern trotz ihrer kleinen Porenweite von 1–3 μ sehr gering, sie beträgt etwa 3 Minuten für 1 Liter.

Als Lösungsmittel wird eine Lösung von 60 g Brom und 100 g Kaliumbromid in 1 Liter Wasser verwandt. Die Auflösung erfolgt in der oben beschriebenen Apparatur. Nach Beendigung des Lösungsvorganges wird auf 2 Liter aufgefüllt und der verbliebene Rückstand über einem Membranfilter (Cellafilter, d. h. gegen Alkalien beständiges Membranfilter) oder auch einem gehärteten Filter filtriert. Ausgewaschen wird mit dem Lösungsmittel, dann mit kaltem und anschließend mit heißem Wasser. Sobald das Filter weiß ist, wird mit 500 ccm heißer, 3%iger Natriumcarbonatlösung die sekundäre Kieselsäure ausgewaschen, worauf mit heißem Wasser, 50 ccm 5%iger kalter Salzsäure und schließlich mit kaltem Wasser nachgewaschen wird. Das Filter wird nunmehr verascht und die Kieselsäurebestimmung durch Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure vorgenommen.

Legt man wegen der Bromdämpfe Wert darauf, Lösen und Filtrieren unter Luftabschluß auszuführen, so kann man auch unter Einhaltung derselben Bedingungen eine von Bardenheuer und Dickens⁶⁾ entwickelte Apparatur benutzen oder eine Anordnung, wie sie Wasmuth⁷⁾ ähnlich der An-

⁶⁾ A. a. O.

⁷⁾ R. Wasmuth, Einiges über Ultrafiltration, Chem. Fabrik 1, 405 [1928].

ordnung von Bardenheuer und Dickens zu diesem Zweck angewandt hat.

Die mit diesem verbesserten Bromverfahren erhaltenen Werte stimmen gut überein mit den Werten des Chlorverfahrens, auch bei hochsiliciertem und hochgekohltem Stahl. Nach Ansicht des Verfassers, der sich selbst lange und eingehend mit dem Brom- und vor allem dem Chlorverfahren beschäftigt hat, verdient für die Zwecke der einfachen Kieselsäurebestimmung im Stahl das Bromverfahren in solchen Fällen den Vorzug, wenn es sich darum handelt, nur einige seltene Bestimmungen auszuführen. Das Verfahren ist so außerordentlich einfach, beansprucht kaum eine Apparatur und ist schnell durchgeführt. Zur Not genügt ein einfacher Erlenmeyerkolben. Das Schütteln läßt sich auch unter dem Abzuge mit der Hand ausführen. Für laufende Reihenuntersuchungen wäre allerdings wegen der gesundheitsschädlichen Wirkung des Bromdampfes entweder eine der zuletzt erwähnten Apparaturen, die Lösen und Filtrieren unter Luftabschluß gestatten, oder das Chlorverfahren vorzuziehen. Wenn man das Chlorverfahren lediglich zum Zwecke der Kieselsäurebestimmung anwendet, so hat es den Vorzug, daß der erhaltene Rückstand nicht ausgewaschen zu werden braucht, sondern sofort analysiert werden kann. Andererseits erfordert es eine umständlichere Apparatur.

[A. 63.]

Die Arbeiten des Chemikerausschusses des Vereins deutscher Eisenhüttenleute.*)

Referat nach den Berichten Nr. 43 bis 63 aus den Jahren 1925 bis 1929 von W. Böttger, Leipzig.

In vielen dieser Arbeiten sind für den Chemiker und im besonderen für den Analytiker zahlreiche wichtige Erfahrungen niedergelegt. Es sind manche Fragen, denen der einzelne im Hinblick auf die „Unwissenschaftlichkeit“ aus dem Wege geht, in umfassender und gründlicher Weise unter weitgehender Ausschaltung individueller Momente bearbeitet, und in anderen sind unter Aufwendung erheblicher Mittel Fragen in Angriff genommen worden, die auch für andere Metalle und Legierungen von Bedeutung sein dürften. Der Referent hat es deshalb für angezeigt gehalten, den wesentlichen Inhalt der einzelnen Aufsätze auszugsweise kurz wiederzugeben. Da die Berichterstattung sich aus äußeren Gründen ungebührlich verzögert hat, liegen über einzelne Fragen mehrere Aufsätze vor. Es ist daher hier so verfahren worden, daß die Aufsätze nicht nach der Reihenfolge des Erscheinens bearbeitet sind, sondern es sind vier Gruppen von verwandten Themen gebildet worden. Die I. Gruppe umfaßt die Bestimmung des Kohlenstoffs, des Kobalts in Roheisen bzw. Stahl und des Schwefels in Kohlen und Koks (Nr. 43, 49, 51, 45). Die II. Gruppe behandelt die Bestimmung von Kieselsäure in Erzen, Schlacken und von Silicium in Roheisen, Stahl u. ä. (Nr. 47, 48, 59, 52, 60). Die III. Gruppe bezieht sich auf die Bestimmung von Gasen in Eisen und Stahl und damit zusammenhängende Fragen (Nr. 46 und 54 bis 57). Endlich sind in der IV. Gruppe die verschiedenen sonst behandelten Fragen zusammengefaßt (Nr. 44, 50, 53, 58, 61 und 62).

I. Gruppe.

Bericht Nr. 43. Chefchemiker Dr. phil. E. Schiffer, Essen: „Die Bestimmung des Kohlenstoffs in Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen durch Verbrennen im Sauerstoffstrom.“ (12 Seiten.)

In diesem Bericht werden die gasanalytische und die maßanalytische Bestimmung behandelt; der erste Teil dieser Arbeit über die gewichtsanalytische C-Bestimmung ist als 23. Bericht in Stahl und Eisen 44, 393/97 [1924] abgedruckt.

*) Sonderdrucke von den einzelnen Aufsätzen können vom Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf, zum Preise von 0,15 RM. je Druckseite (für Mitglieder des V. d. E. für 0,08 RM.) bezogen werden.

Das Prinzip des Verfahrens ist, daß die Stahlprobe bei geeigneter Temperatur (1100–1200°) unter Anwendung erprobter Zuschläge (CuO, PbO₂, PbO, auch von Cu) verbrannt wird. Die entweichenden gasförmigen Verbrennungsprodukte werden durch ein mit Glaswolle beschicktes als Staubbänger dienendes Rohr und durch ein schlangenförmiges Kapillarrohr (zur Kühlung) in die Meßbürette geleitet und der Gasgemischung (CO₂, O₂) das Kohlendioxyd durch wiederholtes (zweimaliges) Durchleiten durch 33%ige KOH entzogen. (Der O₂-Überschuß ist möglichst niedrig zu bemessen). — Als Sperrflüssigkeit dient 26%ige NaCl-Lösung, und die Reduktion auf Normalbedingungen erfolgt in Verbindung mit der Ermittlung des Prozentgehaltes auf graphischem Wege. — Ein Gehalt an Schwefel stört; dieser läßt sich aber durch eine Chromschwefelsäurevorlage oder durch Bleichromat (im Verbrennungsröhr) beheben.

Die angeführten Versuchsergebnisse von zehn verschiedenen Laboratorien lassen erkennen, daß die Abweichungen von der gewichtsanalytischen Bestimmung bei Gehalten mit 1% C recht gering sind. Mit steigendem C-Gehalt wachsen sie deutlich an und erreichen bei 3–4% C einen recht beträchtlichen Wert. Bei Ferrolegierungen verdient die gewichtsanalytische Bestimmung vor der gasanalytischen den Vorzug. Verhältnismäßig leicht und vollständig verbrennen die Ferromangane.

Die maßanalytische Bestimmung kommt darauf hinaus, daß das entstandene CO₂ durch Ba(OH)₂ oder Bariumchlorid + Natronlauge absorbiert, und der damit verbundene Verbrauch von Lauge durch Titration mit Oxalsäure bzw. Salzsäure ermittelt wird. Die verschiedenen dabei in Betracht kommenden Arbeitsweisen (Abfiltrieren des Niederschlags u. dgl.) sind erprobt und die Ergebnisse einander gegenübergestellt. Auch das sogenannte Bicarbonatverfahren (Titration nach Adsorption durch NaOH auf Entfärbung nach Überführung des Carbonats in Bicarbonat) ist dabei mit befriedigendem Erfolge erprobt worden. Wenn die Verbrennung dabei unter elektrischer Zündung (ohne Erwärmung von außen) durchgeführt wird, wie es z. T. in französischen Eisenhüttenlaboratorien Brauch ist, hat man mit großen Schwankungen in den Ergebnissen zu rechnen, so daß die Arbeitsweise als Betriebskontrolle von beschränktem Werte ist.

Bei der gasanalytischen Bestimmung kann mit einem Ofen von einer Person in einer Arbeitsperiode von 8 Stunden eine durchschnittliche Leistung von 120 Bestimmungen erzielt werden.

Bericht Nr. 49. Chefchemiker Dr. phil. E. Schiffer, Essen: „Die Bestimmung des Kobalts und der Nebenbestandteile in Kobaltmetall und Kobaltstählen.“ (11 Seiten.)

Es wird zunächst ein Überblick über die wichtigsten Verfahren der Kobaltbestimmung gegeben, und daran anschließend werden die Methoden der Analyse von reinem Kobalt sowie von niedrig- und hochprozentigen Kobaltstählen einer kritischen Prüfung unterzogen. Es werden in diesem Zusammenhange zahlreiche für den Analytiker sehr beachtenswerte Beobachtungen mitgeteilt, die hier übergangen werden müssen. Von den Ergebnissen soll hier das Folgende erwähnt werden. Die in sieben verschiedenen Laboratorien aus der Differenz von 100 und der Menge der Nebenbestandteile ermittelten Kobaltwerte (wobei ziemlich große Mengen des Metalls verarbeitet wurden) zeigen die kleinsten Schwankungen um den Mittelwert. Etwas höher sind die elektrolytisch bestimmten Werte, die erhalten werden, wenn von dem abgeschiedenen Metall die chemisch ermittelten Nickel- und Kupfer-Werte abgezogen werden. Diese können ebenso wie die über die Abscheidung mit Nitroso- β -Naphthol durch Reduktion des Glührückstandes im H_2 -Strom gewonnenen Werte weit rascher ermittelt werden. Als Vorzug der elektrolytischen Bestimmung ist noch der Umstand zu erwähnen, daß von einer Abtrennung des Eisens abgesehen werden kann, da kleine Mengen von $Fe(OH)_3$ nicht stören. — Für die wenig Co enthaltenden Stähle ist die Trennung des Fe und Co nach dem Acetatverfahren, mit Ammoniak + Salmiak und nach dem Zinkoxydverfahren einer vergleichenden Prüfung unterzogen worden mit dem Ergebnis, daß sich das Zinkoxyd-Nitroso- β -Naphthol-Verfahren (dabei dient das Zinkoxyd zur Abscheidung des Fe, Cr und Wo) neben dem elektrolytischen (nach Abscheidung des Fe mit Amm-Acetat) als das günstigste erwiesen hat. — Als angenäherte Schnellbestimmung des Co kommt die cyanometrische in ammoniakalischer mit Weinsäure versetzter Lösung in Betracht. Die Bestimmung des Mn erfolgt titrimetrisch nach Oxydation mit Persulfat und vorausgegangener Abscheidung als Superoxyd aus dem Filtrat einer Zinkoxydfällung.

Bei hochprozentigen Co-Stählen erfolgt die Bestimmung des Co elektrolytisch nach Ausätherung des Fe, Oxydation des Cr (mit $KMnO_4$ in sodaalkalischer Lösung oder mit Persulfat in saurer Lösung) und Trennung von diesem mit KOH oder gewichtsanalytisch als Metall nach Abscheidung des Sulfids aus dem Filtrat der Acetatfällung.

Es fällt auf, daß bei dieser mit bewundernswerter Sorgfalt durchgeführten Untersuchung der Umstand, daß elektrolytisch abgeschiedenes Co sehr zur Oxydation neigt, keine Berücksichtigung gefunden hat; wenigstens ist darüber nichts gesagt, obwohl mehrfach von der Beobachtung die Rede ist, daß die elektrolytisch erhaltenen Werte etwas höher sind, als die auf andere Weise gewonnenen Resultate. Ganz einwandfreie Werte erhält man durch Abscheidung des Co an der Hg-Kathode oder nach K. Wagemann („Metall u. Erz“ XVIII, S. 447, [1921]) unter Zusatz von Hydrazinsulfat.

Bericht Nr. 51. Chefchemiker Dr. phil. E. Schiffer, Essen: „Die Bestimmung des Kobalts und der Nebenbestandteile in Hartschneidmetallen.“ (17 Seiten.)

Die mit viel Scharfsinn und mit einem großen Aufwand von Arbeit (in 8 Laboratorien) durchgeführte Untersuchung bezieht sich auf Legierungen, bei denen Eisen nur die Rolle einer mehrprozentigen Verunreinigung spielt und die unter verschiedenen Bezeichnungen Akrit, Caedit, Caesit, Celsit bzw. Persit in den Verkehr kommen. Neben den vorherrschenden verwandten Metallen des Fe (Co und Ni) enthalten diese Legierungen noch die Härtungsmetalle (Cr, Wo, Mo und eventuell V).

Die Auflösung kann nach vorausgehender Schmelzung mit Na-Superoxyd in einem Porzellan-Ni- oder Fe-Tiegel oder durch dreistündiges Erhitzen mit Salzsäure (für 0,5 g 20 cc HCl , $d = 1,19$) und H_2SO_4 (10 cc) + $KClO_3$ (2 g, nach Erkalten in kleinen Anteilen) bewirkt werden.

Über die zweckmäßigste Bestimmung der einzelnen Elemente kann unter Verzicht auf alle näheren Angaben folgendes gesagt werden. Zur Bestimmung des Co und Ni wird der erste Weg (zur Auflösung) befolgt. Im Rückstand beim Ausziehen mit H_2O bleiben Co, Ni, Fe, Mn und eventuell kleine Mengen von Cr. Nach Abscheidung des Cr wird in H_2SO_4 gelöst, und nach Zusatz von NH_4OH werden Co und Ni elektrolytisch bestimmt. Die Trennung erfolgt durch Abscheidung des Co mit Nitroso- β -Naphthol in essigsaurer Lösung, weil dann die Fällung des Ni mit Dimethylglyoxim ohne Zerstörung des Nitroso- β -Naphthols vorgenommen werden kann. — Mn wird titrimetrisch in der Lösung des Niederschlags an der Anode bzw. im Elektrat bestimmt. — Cr wird jodometrisch im wässrigen Auszug eines Natriumperoxydaufschlusses bestimmt. (Die Jodausscheidung muß dabei mit der gekühlten Lösung vorgenommen werden, weil anderenfalls Oxydation von Jodionen zu Jod auch durch Molybdat stattfinden kann.) — Die Bestimmung des Si erfolgt (nach Schmelzen mit Na-Peroxyd und Abscheiden der Kieselsäure) durch Abrauchen mit Flußsäure. — Bezüglich der Bestimmung des Wolframs durch Abscheidung als WO_3 aus schwefelsaurer Lösung ist zu beachten, daß eine Reinigung von der mitausfallenden MoO_3 vorzunehmen ist. Die Bestimmung kann auch erfolgen aus der Differenz (Wo + Mo) — Mo. Soll die Fällung mittels Mercuronitrat aus der neutralen Lösung eines mit Kohle (zur Abtrennung des Cr) reduzierten Natriumperoxydaufschlusses durchgeführt werden, so wird Mo unter Zusatz von Weinsäure als Sulfid gefällt und dieses zu MoO_3 abgeröstet. Aus dem Filtrat erfolgt die Abscheidung des Wo mit Mercuronitrat nach Zerstörung der Weinsäure (durch Eindampfen des Filtrates mit rauchender Salpetersäure unter Zusatz von konzentrierter Schwefelsäure). Die Fällung des Mo als Sulfid (zur Trennung von Wo) kann auch aus einer unter Zusatz von Phosphorsäure bereiteten Lösung mit Schwefelsäure erfolgen.

Die Bestimmung des Vanadins geschieht kolorimetrisch im angesäuerten und oxydierten Filtrat von der Lösung einer Schwefel-Alkali-Carbonatschmelze. — Die oxydimetrische Bestimmung des V ist jedoch in Gegenwart großer Mengen Cr unsicher. — Eisen wird durch Titration mit $KMnO_4$ nach Reinhard (bei vorausgehender Abscheidung mit $NH_3 + H_2O_2$) bestimmt. — Die Menge des C wird unter Verbrennung im O-Strom gewichtsanalytisch ermittelt.

Bericht Nr. 45. Dr. Hubert Grewe, Hörde (Mitteilung aus der Versuchsanstalt der A. G. „Phönix“): „Die Bestimmung des Schwefels in Kohlen und Koks durch direkte Verbrennung im Sauerstoffstrom. I.“ (2 Seiten.)

Das Verfahren beruht auf der Erhitzung der Kohleprobe im Marsofen mit einem Zuschlag von Al-Grieß in einem Strome von mit H_2O gesättigtem O_2 auf etwa 1000°. Die entweichenden Oxyde des S werden in einer Mischung von 40 cc $1/10$ -n-NaOH + 5 cc 5%iger H_2O_2 -Lösung aufgefangen, die nicht neutralisierte Lauge unter Verwendung von Äthylorange als Indikator mit H_2SO_4 zurücktitriert. Eine Verbrennung dauert etwa 25 Minuten. Es läßt sich auf dieselbe Weise auch der S-Gehalt in Erzen ermitteln. Bei Schwefelkiesen ist dann allerdings eine 15 cm lange Asbestfüllung zu verwenden, die 5 cm tief in den Verbrennungsraum hineinreicht (der übrige Teil wird mit einem Schnittbrenner auf schwache Rotglut erhitzt). Der Rückstand ist bei richtiger Durchführung der Verbrennung schwefelfrei. Weitere Versuche sollen über die Bestimmung des S-Gehaltes von Sulfaten nach dem gleichen Verfahren durchgeführt werden.

II. Gruppe.

Bericht Nr. 47. Dr.-Ing. A. Stadel, Hattingen: „Die Bestimmung der Kieselsäure in Erzen, Schlacken, Zuschlägen und feuerfesten Stoffen bei Gegenwart von Fluor.“ (8 Seiten.)

Von den Ergebnissen, deren nähere Wiedergabe hier unterbleiben muß, sei nur erwähnt, daß Fluorgehalte bis 1% ohne Einfluß auf die SiO_2 -Bestimmung sind. In diesem Falle kann die Bestimmung nach den bekannten einfachen Verfahren vorgenommen werden. Bei den hochfluorhaltigen Stoffen aller Art liefert das Berzeliusche Schmelzverfahren mit anschließender Amm-Carbonat-Zinkoxydfällung genaue Ergebnisse, jedoch nur dann, wenn die im Filtrat und Waschwasser noch gelöste

SiO_2 durch nochmaliges Eindampfen abgeschieden und berücksichtigt wird. Bei Flußspatproben führen das Schnellverfahren mit Essigsäureextraktion und das bloße Abrauchverfahren zu hinreichend genauen Ergebnissen.

Bericht Nr. 48. Dr. H. J. van Royen, Leiter der Versuchsanstalt der Phönix-A.G., Hörde in Westf.: „Die chemische Untersuchung von feuerfesten Stoffen.“

Der Bericht zerfällt in folgende Unterabschnitte: Richtverfahren zur chemischen Untersuchung von Quarziten, Silicasteinen, Schamotte und Tonen; Schnellverfahren für die Untersuchung von Silica-Rohmassen, Titanbestimmung; Versuchsergebnisse.

Auch in diesem Falle verbietet sich wegen der zahlreichen in Frage kommenden Einzelheiten eine auszugsweise Wiedergabe der wichtigsten Ergebnisse. Besondere Beachtung verdient der Hinweis auf die Notwendigkeit, streng darauf zu halten, daß bei der Bestimmung der Alkalien als Chloride die Räume, in denen die Arbeiten ausgeführt werden, frei von Verbrennungsprodukten des Schwefels sein müssen, weil sonst ein Gemisch von Chlorid und Sulfat erhalten wird. In einem Laboratorium, in welchem stark schwefelhaltiges Koksofengas als Brenngas benutzt wird, war es nicht möglich, die Alkalichloride frei von Sulfaten zu erhalten, selbst dann nicht, wenn in Räumen gearbeitet wurde, in denen nie Gas brannte, und der Aufschluß mittels Spiritusbrenners erfolgte.

Bericht Nr. 59. Dr. phil. H. J. van Royen, Leiter der Versuchsanstalt Hörde der vereinigten Stahlwerke A. G., Hörde: „Die chemische Untersuchung von feuerfesten Stoffen. II“. (3 Seiten.)

Anschließend an die im 48. Bericht mitgeteilten Resultate werden hier die Ergebnisse von Untersuchungen über die rationelle Analyse von Tonen sowie von Dolomit und Magnesit behandelt. — In dieser Abhandlung finden sich genau formulierte Arbeitsvorschriften für die Bestimmung des Trockenrückstandes, des Glühverlustes, der Kieselsäure, des Eisens, der Tonerde, des Kalks, der Magnesia und des Mangans, auf deren Wiedergabe hier verzichtet werden muß.

Mit Bezug auf die Bewertung der in fünf verschiedenen Laboratorien erzielten Ergebnisse an einer Dolomit- und Magnesit-Steinprobe darf vielleicht darauf hingewiesen werden, daß die kleinen Abweichungen der Einzelwerte vom Mittelwert bei den in kleinen Mengen vorhandenen Bestandteilen nicht bedeuten, daß die Bestimmungen genauer sind als bei den in größeren Mengen vorhandenen Stoffen (CaO , MgO) mit etwas größeren absoluten Abweichungen vom Mittelwert. Die relative Genauigkeit ist bei den in kleinen Mengen vorhandenen Stoffen trotzdem erheblich kleiner. — Mit Bezug auf die Trennung kleiner Mengen von Ca von größeren Mengen Mg wäre vielleicht ein Hinweis angebracht gewesen, wie weit den Feststellungen von W. M. Fischer (Ztschr. anorgan. Chem. 153, 62–76 [1926]) Beachtung geschenkt worden ist. Nach den mitgeteilten Werten für CaO weichen die äußersten Werte doch ziemlich stark (nämlich um 18%) von einander ab.

Bericht Nr. 52. Dr.-Ing. A. Stadeler, Hattingen (Ruhr): „Kritische Untersuchung der Verfahren zur Siliciumbestimmung in Roheisen und Stahl.“ (17 Seiten.)

Die in zwölf verschiedenen Laboratorien durchgeführte, sehr ausgedehnte Untersuchung sollte Klarheit über die Frage bringen, in welcher Weise die Auflösung der Metalle vorzunehmen ist. Es sind sechs verschiedene Verfahren der Auflösung (in Salpetersäure, Salzsäure, Salpetersäure unter Zusatz von Schwefelsäure, Schwefelsäure unter Zusatz von Salpetersäure, in Salpeter-Schwefelsäure, in Brom-Salzsäure), wobei in einzelnen Fällen noch verschiedene Variationen — ohne oder mit nachfolgendem Aufschluß mit NaKCO_3 — zur Anwendung kamen, erprobt worden, und zwar an

titanfreiem (genauer titanarmem) Hämatitroheisen mit rd.

2,9% Si,

titanhaltigem Hämatitroheisen mit rd. 3,3% Si,

Luxemburger III-Roheisen mit rd. 3% Si,

Thomasroheisen mit 0,3% Si,

ferner an Transformatorenstahl mit rd. 4% Si,

Thomasstahl mit rd. 0,3% Si,

weichem Stahl mit rd. 0,1% Si,

Bessemer Stahl mit weniger als 0,01% Si.

Es ist dabei besonderer Wert darauf gelegt worden, festzustellen, ob sich wägbare Mengen SiO_2 im Filtrat bzw. im (getrennt aufgesammelten) Waschwasser befinden und ob sich eine bestimmte Arbeitsweise als Schnellmethode eignet.

Die in umfangreichen Tabellen vereinigten Erfahrungen haben folgendes ergeben: bei allen Verfahren der Auflösung erübrigt sich ein Aufschließen der Rohkieselsäure mit Alkalicarbonat. Dagegen ist die im Filtrat noch befindliche SiO_2 — besonders bei Schiedsanalysen — zu berücksichtigen. Die im Waschwasser enthaltene Menge ist so gering, daß sie vernachlässigt werden kann. Es sind zwar mit allen Verfahren der Auflösung übereinstimmende Resultate erzielt worden. Dennoch besitzen einige besondere Vorzüge, nämlich für alle Roheisen- und Stahlsorten erweist sich die Auflösung in Salzsäure als das am billigsten und am schnellsten durchführbare Verfahren. Dabei ist auch die in das Filtrat übergehende Kieselsäure etwas kleiner als in anderen Fällen. Auch als Schnellverfahren eignet sich diese Arbeitsweise. (Dabei wird der Verlust durch den in das Filtrat übergehenden Anteil durch Verunreinigung der Rohkieselsäure ausgeglichen.) — Bei Roheisen kann auch das Bromsalzsäureverfahren Anwendung finden.

Von sonstigen Feststellungen ist noch zu erwähnen, daß bereits benutzte Schalen aus gutem Porzellan ohne Bedenken verwendet werden können. (Auf das Arbeiten mit Geräten aus Platin oder Quarz kann verzichtet werden.) — Mit Verlusten infolge vorübergehender Bildung von Siliciumwasserstoffen braucht nicht gerechnet zu werden.

Auch bei der Siliciumbestimmung in Sonderstählen eignet sich die Arbeitsweise mit Salzsäure. Es darf dabei aber auf das Abrauchen mit Flußsäure nicht verzichtet werden. Schnellverfahren sollten bei legierten Stählen nicht zur Anwendung kommen.

Bericht Nr. 60. Dr.-Ing. A. Stadeler, Hattingen (Ruhr): „Die Bestimmung des Siliciums in Ferrosilicium und sonstigen Ferrolegerungen.“ (12 Seiten.)

Die Versuche beziehen sich auf niedrigprozentige säurelösliche Ferrosilicium-, auf mittel- und hochprozentige säureunlösliche Ferrosilicium- und auf säurelösliche bzw. säureunlösliche Ferrolegerungen mit Silicium als Nebenbestandteil (säurelösliches Ferrochrom, Ferromolybdän, Ferrovandän, Ferrotitan bzw. säureunlösliches Ferrochrom, Ferrowolfram, Ferrophosphor) sowie die Silicolegerungen, Silicomangan und Silicoaluminium. Bei niedrigprozentigem Ferrosilicium hat sich von den unter Beteiligung von elf Laboratorien durchgeprüften sechs Verfahren das unter Auflösen in Bromsalzsäure als das zweckmäßigste erwiesen. Im ersten Filtrat ist eine so geringe Menge SiO_2 gelöst, daß sie in manchen Fällen vernachlässigt werden kann. Als Schnellverfahren, das allerdings nur annähernde Resultate gibt, kommt Lösen in konzentrierter Salzsäure und Abfiltrieren vom Rückstand ohne jegliches Eindampfen und Abrauchen der Rohkieselsäure in Betracht.

Die Untersuchung der mittel- und hochprozentigen Ferrosiliciumlegierungen ist mühsamer, weil sie aufgeschlossen werden müssen. Es sind dabei folgende Verfahren erprobt worden: Aufschließen mit Na-K-Carbonat ohne Oxydationsmittel, Aufschließen mit Na-K-Carbonat + MgO , Aufschließen mit Na-K-Carbonat + KNO_3 , Aufschließen mit Na-K-Carbonat + Natriumperoxyd, Aufschließen mit Natriumperoxyd (ohne Zusatz), Aufschließen mit NaOH + KNO_3 und Aufschließen mit Alkalihydroxyd ohne Oxydationsmittel. — Von diesen verschiedenen Verfahren haben sich das mit Na-K-Carbonat + Natriumperoxyd und das, bei welchem nur Natriumperoxyd verwendet wird (dabei verläuft die Reaktion allerdings ziemlich stürmisch), als die brauchbarsten erwiesen. Sie sind schnell durchführbar, erfordern wenig Kosten, und Platingeräte sind dabei entbehrlich. Ebenfalls brauchbare Ergebnisse werden mit Na-K-Carbonat (ohne Zusatz), mit Na-K-Carbonat + MgO , bzw. Na-K-Carbonat + KNO_3 erzielt. Dagegen sind mit den Verfahren mit NaOH + KNO_3 bzw. mit Alkalihydroxyd allein manche Nachteile verbunden.

Die bei der Zersetzung des entstandenen Alkalisilicats ins Filtrat gelangende Kieselsäuremenge wechselt je nach der Konzentration der Salzsäure, mit der der getrocknete und geröstete Rückstand aufgenommen wird. Es hat sich gezeigt, daß beim Aufnehmen mit konzentrierter Salzsäure und bei zwei-

maligem Eindampfen am wenigsten SiO_2 ins Filtrat gelangt. Das von Vita angegebene Verfahren (Vita-Massenez, Chem. Untersuchungsmeth. f. Eisenhütten- u. Nebenbetriebe, 2. Aufl., S. 70, 1922) hat sich ebenfalls bewährt.

Auch nach einem als Schnellmethode verwendbaren Abrauchverfahren, wobei die Legierung direkt mit Flußsäure unter Zusatz von Salpetersäure (an Stelle von Schwefelsäure) gelöst und die Menge des Rückstandes (zur Reduktion des Oxyds auf Metall) mit 0,7 multipliziert wird, werden — wenn es nur auf annähernde Werte ankommt — zufriedenstellende Resultate erhalten.

Bei den anderen Ferro- und Silicolegierungen hat sich die Si-Bestimmung je nach dem Verhalten der Legierung zu Säuren mittels HCl , Bromsalzsäure bzw. durch Aufschließen mit einem Gemisch von NaKCO_3 + Natriumperoxyd durchführen lassen. — Eine Ausnahme bildet das Ferrotitan. Bei diesem gelingt die Auflösung am besten mit Salpeter-Schwefelsäure, weil dabei ein Ausscheiden von Titansäure vermieden wird.

III. Gruppe.

Bericht Nr. 46. Dr. phil. Paul Klinger, Essen: „Die Bestimmung der Gase in Eisen und Stahl“ (Auszug aus der Doktor-Dissertation Münster 1925: „Die Gase im Stahl unter besonderer Berücksichtigung ihrer analytischen Bestimmung nach den verschiedensten Untersuchungsverfahren“). (17 Seiten.)

In dieser Arbeit wird im Anschluß an eine kritische Übersicht über die bisherige Literatur über Versuche berichtet, die sich auf die Bestimmung gelöster Gase nach dem physikalischen oder Extraktionsverfahren und nach dem chemischen Lösungs- oder Umsetzungsverfahren beziehen. — Die Resultate führen in Verbindung mit den Ergebnissen von Versuchen über die Löslichkeit von Kohlenoxyd und Kohlendioxyd in Eisen zu folgendem Standpunkt: Die nach dem Extraktionsverfahren gefundenen Kohlenoxyd- und Kohlendioxydmengen sind lediglich Reaktionsgase, die im Verlaufe der Bestimmung entstehen. Eine eigentliche Löslichkeit dieser Gase im Eisen hat sich nicht feststellen lassen. — Die chemischen Untersuchungsverfahren liefern zu niedrige Werte. Für die Bestimmung des Wasserstoffs und Stickstoffs kommt das Extraktionsverfahren in Betracht, und zwar die Extraktion im Schmelzfluß. Beim Stickstoff kommt dabei auch der Nitridstickstoff zur Bestimmung. Die Ursache der Blasenbildung ist das durch Reaktion im Stahl entstehende Kohlenoxyd, das beim Entweichen aus dem flüssigen Metall Wasserstoff und Stickstoff mitreißt. — Die in der bisher üblichen Weise ausgeführten Gasbestimmungen in Eisen und Stahl haben sich als wertlos herausgestellt.

Bericht Nr. 54. W. Hessenbruch und P. Oberhoffer †: „Ein verbessertes Schnellverfahren zur Bestimmung der Gase in Metallen, insbesondere des Sauerstoffs in Stahl“ (Mitteilung aus dem Eisenhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule Aachen; Auszug aus der Dr.-Ing.-Dissertation W. Hessenbruch, Aachen 1927.) (21 Seiten.)

Diese an interessanten Einzelbeobachtungen sehr reiche und mit ausgezeichnetem Verständnis für die Vielseitigkeit der Aufgabe durchgeführte Untersuchung bietet eine sehr beachtenswerte Fortbildung des sogenannten Heißeextraktionsverfahrens, bei welchem die Bestimmung des Gehalts an Oxyden auf die Bildung von Kohlenoxyd zurückgeführt wird, dessen Menge nach Abpumpen gasanalytisch bestimmt wird.

Der erste Teil der Arbeit bezieht sich auf Vorversuche über die Möglichkeit sekundärer Reaktionen, die zweckmäßigste Reduktionstemperatur, die Steigerung der Einwaagen, die Schaffung eines guten Vakuumrohres und die Frage der Reduktion des Schiffchens aus feuerfesten Massen.

Es hat sich ergeben, daß die Sauerstoffbestimmung bei 1200° — wie zu erwarten — von den Begleitelementen des Eisens stark beeinflusst wird. Die Bildung von Wasser kommt nur bei Temperaturen über 1000° in Betracht. Die entgegenstehenden Beobachtungen sind wahrscheinlich auf die Adsorption durch die verwendeten Graphittiegel zurückzuführen. Schwefelwasserstoff und Schwefelkohlenstoff entstehen in geringem Maße. Diese Gase sind erst bei einem Schwefelgehalt von 0,05% von wesentlichem Einflusse. (NH_3 , CH_4 und PH_3 sind nach den vorliegenden Gleichgewichtsuntersuchungen

bei den in Betracht kommenden niedrigen Drucken und der hohen Temperatur nicht beständig.)

Von den weiteren Ergebnissen ist hervorzuheben, daß die Verfasser einen Doppelvakuumofen konstruiert und daß sie eine Vorrichtung benutzt haben, die gestattet, beliebig große Gasmengen in jedem beliebigen Zeitraume aus dem Sammelgefäß zu entfernen und zu analysieren. — Recht wertvolle Feststellungen sind über das Verhalten von verschiedenen Porzellanen gemacht worden. Am besten haben sich nichtglasierte Porzellanrohre aus Masse K 60 bewährt. Da mit Schiffchen aus verschiedenem Material Reduktion beobachtet wurde, sind zu den endgültigen Versuchen Graphittiegel verwendet worden, wobei allerdings auf die Entgasung besonderer Wert gelegt werden mußte.

Bei dem später verwendeten Hochfrequenzofen diente ein Quarzrohr zur Aufnahme des als Strahlungsschutz benutzten Magnesiatiegels und des in diesen passenden Graphittiegels. Besonders sinnreich ist die Vorrichtung, die ermöglicht, im Vakuum nacheinander mehrere Portionen des zu untersuchenden Materials in den Ofen zu bringen, ohne daß Erkalten des Tiegelinhalts eintritt. Eine Bestimmung kann in 30–45 Minuten durchgeführt werden, während die Entgasung eines neuen Tiegels, der zu 10–15 Bestimmungen verwendbar ist, 3 bis 4 Stunden in Anspruch nimmt. Damit ist ein wesentlicher Fortschritt gegenüber dem amerikanischen Verfahren, das 6 bis 8 Stunden in Anspruch nimmt, erzielt worden.

Die Beschaffenheit des Materials ist insofern von Belang, als Proben mit größerer Oberfläche begreiflicherweise einen höheren Sauerstoffgehalt aufweisen. Es empfiehlt sich daher die Einführung der Probe in Gestalt eines Stückes.

Um eine möglichst weitgehende Reduktion der im Stahl vorhandenen Oxyde zu erreichen, empfiehlt es sich, bei möglichst hoher Temperatur (1600°) zu arbeiten. — Bei einem Vergleich des Verfahrens mit anderen Methoden ist eine recht befriedigende Übereinstimmung erzielt worden. Durch spätere Versuche soll entschieden werden, ob eine getrennte, gewissermaßen fraktionierte Bestimmung der leicht (MnO , FeO) und der schwer reduzierbaren Oxyde (Al_2O_3 , SiO_2) durchführbar ist. Dadurch würde, was auch in der anschließenden Diskussion zum Ausdruck gebracht wurde, der erzielte Fortschritt eine bemerkenswerte Steigerung erfahren.

Bericht Nr. 55. Chemiker Franz Willems: „Beitrag zur Bestimmung von Oxyden im Stahl“ (Mitteilung aus dem Eisenhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule Aachen). (4 S.)

Die Arbeitsweise gründet sich auf die Erfahrung, daß die Oxyde (von Silicium und Aluminium) bei der Behandlung der Stahlprobe mit Brom zurückbleiben (Rückstandsmethode). Beim Mangan-2-oxyd hat diese Arbeitsweise versagt, weil MnO von wässriger Bromlösung aufgelöst wird. Wurde nach dem Vorgange von Eggertz eine wässrige Lösung von Jod und Kaliumjodid verwendet, so kam es zu einer störenden Abscheidung von Oxydjodid (?). Dies kann aber umgangen werden, wenn bei der Einwirkung der Jodlösung auf das Metall die Luft durch Stickstoff verdrängt wird. Noch geeigneter erwies sich eine alkoholische Jodlösung (70 g auf 600 ccm Alkohol). Und zwar ist es im besonderen für die Bestimmung eines aus MnO bestehenden Rückstands nach der Behandlung mit Jodlösung sehr wesentlich, daß eine mit absolutem Alkohol bereitete Lösung verwendet wird. Damit sind ganz befriedigende Resultate erzielt worden, ebenso bei der Bestimmung von SiO_2 und Al_2O_3 im Stahl, und zwar bis zu einem Gehalt von 0,4% an Kohlenstoff. — Zur Bestimmung von SiO_2 und Al_2O_3 hat sich auch eine Lösung von Ammonium-Kupfer-Chlorid allerdings auch nur unter Ausschluß von Sauerstoff als brauchbar erwiesen.

Bericht Nr. 56. E. W. Fell: „Ein einfacher Hochfrequenz-Vakuumofen für Laboratoriumszwecke“ (Mitteilung aus dem Eisenhüttenmännischen Institut der Technischen Hochschule Aachen). (3 Seiten.)

Der Bericht enthält die Beschreibung einer Apparatur, wie sie in der Besprechung des 54. Berichtes erwähnt ist. Der Ofen wird mit hochfrequentem Wechselstrom von 8000 Hertz (Wechsel/Sek.) betrieben. Es können ohne Schwierigkeit 1 bis 1,5 kg Metall im Vakuum ohne Gelegenheit zur Aufnahme von Verunreinigungen oder auch zum Zwecke der Einverleibung

bestimmter Zusätze (von Sauerstoff durch Zuführung aus der Bürette bzw. Schwefel im festen Zustande unter Erzielung gleichmäßiger Verteilung des Sulfids) geschmolzen werden. — Das Hochfrequenzaggregat von der Firma Lorenz, Berlin-Tempelhof, besteht aus einem kleinen Motorgenerator von 3,6 kW Generatorleistung mit Maschinenschalter und Ofenstromschalttisch. In einer Tabelle werden die Versuchsergebnisse mit Elektrolyteisen, Nickel und Elektrolytkupfer mitgeteilt.

Bericht Nr. 57. P. Bardenheuer und Chr. A. Müller, Düsseldorf: „Einfluß einiger Begleitelemente des Eisens auf die Sauerstoffbestimmung im Stahl nach dem Wasserstoffreduktionsverfahren“. (9 Seiten.)

Die Untersuchung sollte über die Frage Aufklärung bringen, ob bzw. inwieweit die von P. Oberhoffer verbesserte Ledebursche Methode der Bestimmung des an Eisen und Mn gebundenen Sauerstoffs durch Erhitzen der Probe mit Wasserstoff auf 1100° und Absorption des entstandenen Wassers durch P_2O_5 durch andere Begleitelemente (N, P, S) eine Beeinträchtigung erfährt.

Wenn Verflüssigung des Materials erreicht werden sollte, wurde die gleiche Menge Sb zur Probe gegeben. Das Ergebnis der Versuche über den Einfluß eines Stickstoffgehaltes ist, daß eine in Betracht kommende Änderung des Sauerstoffwertes nicht beobachtet wird, obwohl ein Verlust an Stickstoff um rund 28% eintritt, wenn der Stickstoffgehalt sich in den normalen Grenzen bewegt. — Bei hohen Stickstoffgehalten kann recht erhebliche Fälschung der Sauerstoffwerte eintreten (man erhält den doppelten bis vierfachen Sauerstoffgehalt). Der entweichende Stickstoff wird nur zum Teil von P_2O_5 gebunden. Dieser Anteil wird verschwindend klein, wenn die Reduktion unter Zusatz von Sb vorgenommen wird. — In Gegenwart von Phosphor wird nur ein Teil des an Fe bzw. Mn gebundenen O durch H_2 reduziert, ein P-Gehalt wirkt also störend. — Mit Bezug auf den Einfluß eines S-Gehaltes ist festgestellt worden, daß die in handelsüblichen Stählen vorkommenden S-Gehalte die Bestimmung des O nicht stören. Zusammenfassend kann also gesagt werden, daß das Wasserstoffreduktionsverfahren zur Bestimmung des O nur bei solchen Stählen verwendbar ist, die C-arm sind, die kein Si, Al und andere Metalle enthalten, deren Oxyde in Gegenwart von Fe durch H_2 nicht reduziert werden und die weiterhin nur einen sehr geringen P-Gehalt aufweisen. — Aus der sehr umfangreichen Diskussion, die sich u. a. auf die Frage der geeignetsten Temperatur und die Reduktionsdauer bezieht, ergibt sich, daß durch diese Untersuchung eine für den Metallanalytiker sehr wichtige Frage eine Klärung gefunden hat.

IV. Gruppe.

Bericht Nr. 44. Dr. phil. L. Brandt: „Ein neues Verfahren der Eisenbestimmung mit Titan-(3)-chlorid bei Gegenwart von Kupfer“ (Mitteilung aus der Versuchsanstalt der A.-G. „Phönix“ in Hörde). (7 Seiten.)

Die Vorzüge der Bestimmung von Eisen-(3)-salzen durch Titration mit Titan-(3)-chlorid nach Knecht und Hibbert erfährt in Gegenwart von Kupfersalzen eine erhebliche Beeinträchtigung, weil Kupfer-(2)-salze ebenfalls durch Titan-(3)-chlorid reduziert werden. Dem Verfasser ist es gelungen, einen anderen Indikator (an Stelle von Rhodanid) ausfindig zu machen, nämlich eine Mischung von Diphenylcarbohydrazid mit Kaliumbichromat, dessen Wirksamkeit darin besteht, daß die dunkel violettrote Farbe des Indikators durch das Kupfer-(1)-salz infolge der Reduktion des Bichromats verschwindet. Der Indikator kommt als Mischung von 50 ccm der Diphenylcarbohydrazidlösung (0,1 g wird in 15 ccm konzentrierter Essigsäure gelöst und mit H_2O auf 50 ccm verdünnt) mit 4 ccm einer 0,5%igen Kaliumbichromatlösung zur Verwendung, und zwar 0,7 ccm auf ein Volumen von 100 bis 120 ccm.

Die Methode beruht auf der durch Versuche bestätigten Annahme, daß die Reduktion des Kupfer-(2)-salzes durch Titan-(3)-chlorid, wenn es gegenüber dem Eisen-(3)-salz der Menge nach zurücktritt, erst nach beendeter Reduktion des Eisen-(3)-salzes erfolgt. Die Titration wird bei Zimmertemperatur ausgeführt. Dabei kann auf das Durchleiten von

CO_2 während der Titration verzichtet werden. — Das vorhandene Cu kann annähernd (!) bestimmt werden, indem zur Lösung Rhodanid gegeben und wieder mit Titan-(3)-chlorid bis zur Entfärbung titriert wird. (Dabei fällt Kupfer-(1)-rhodanid aus, und es entsteht die entsprechende Menge Eisen-(3)-salz, das nach Knecht und Hibbert titriert wird.

Die bei Eisenerzanalysen auftretenden Nebenbestandteile stören bei diesem Verfahren ebenso wenig wie bei der Methode von Knecht-Hibbert; bei Gegenwart von Platin, Antimon und Vanadium (in Mengen bis 5%) wurden sogar günstigere Ergebnisse erzielt als nach der bisherigen Arbeitsweise. Dagegen erschweren Wolfram, Molybdän, wenn sie in größeren Mengen vorhanden sind, die Erkennung des Endpunktes. — Die Auflösung der Eisenerze bewirkt Verf. mit Salzsäure unter Zusatz von gefällttem Mangan-(4)-oxydhydrat.

Bericht Nr. 50. G. Agde und H. Schmitt: „Beiträge zur Bestimmungsmethode der Reduktionsfähigkeit von Steinkohlenkoks“ (Mitteilung aus dem chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt). (11 Seiten.)

Im ersten Teil dieses Aufsatzes werden die bisher angewendeten Reduktionsverfahren im Lichte der Theorie der „Reduktionsfähigkeit“, d. i. der „Reaktionsfähigkeit gegenüber Kohlensäure“, behandelt, und anschließend daran werden die Forderungen abgeleitet, die an ein wissenschaftlich einwandfreies Verfahren zu stellen sind. — Es kommt dabei, wie im zweiten Teile dargelegt wird, darauf an, eine ununterbrochene Untersuchung der Reaktionsgase und damit der Restgase unter genauer Regelung der Berührungsdauer des Kohlendioxydes mit der Koks-schicht, der Korngröße und der Reaktionsdauer durchzuführen. Es wird gezeigt, wie dieses Ziel mit einer verhältnismäßig einfachen Apparatur erreicht werden kann, und es sind in leichtverständlicher Weise alle maßgebenden Umstände beschrieben, die für die Durchführung derartiger Bestimmungen in Frage kommen.

Die Versuche wurden bei 900 und 1000° durchgeführt. Bei der ersten Temperatur soll nur der amorphe Kohlenstoff in Reaktion treten, bei 1000° tritt auch die Wirkung des Graphits in Erscheinung. Die Menge des Koks wird nicht nach dem Gewicht bemessen, sondern nach dem Volumen. Dabei kommt es noch darauf an, daß das Beschicken des Reaktionsgefäßes in bestimmter Weise mit Koks von geeigneter Korngröße (von 3 bis 4 mm) vorgenommen wird. Die Apparatur kann auch dazu dienen, den Beginn der Reduktion — den „Reduktionspunkt“ — zu bestimmen.

Zahlenmäßige oder graphisch dargestellte Resultate werden in dem Aufsatz nicht mitgeteilt. Es findet sich aber der Hinweis, daß je nach der Beschaffenheit der Koksprobe Kurven verschiedenen Charakters erhalten werden, nämlich ansteigende, wagrecht verlaufende und abfallende, und daß sich an der Hand der von den Verfassern entwickelten Theorie und aus der Höhenlage der Kurven und der Restgasmenge sowie aus dem Gewichtsverlust die für die Geschwindigkeitsunterschiede bei der Gleichgewichtseinstellung und ihrer Änderung während der Dauer der Untersuchung maßgebenden Ursachen erkennen lassen. Man kann also ungare von garen und überhitzten Koksen, sowie solche mit hohem Gehalt an wirksamem Kohlenstoff von solchen mit hohem Gehalt an Teerkoks unterscheiden und nach derartigen Gesichtspunkten Vergleichsversuche in Gaserzeugern und Hochöfen vornehmen.

Bericht Nr. 53. Chefchemiker Dr.-Ing. e. h. H. Kinder, Duisburg-Meiderich: „Richtlinien zur Bestimmung des Raummetergewichts von Hochofenkoks.“ (2 Seiten.)

Da der Nässegehalt größerer Koksportionen nicht genau ermittelt werden kann, ist bei der Kübelbegichtung der Hochöfen die genaue Ermittlung des Koksgewichts erschwert. Es sind daher auf einigen Werken Versuche in großem Maßstabe ausgeführt worden, um den Kübelinhalt an Trockenkoks (mit etwa 2 bis 3% Wassergehalt) möglichst genau zu ermitteln. Es hat sich dabei gezeigt, daß je nach der Koksprobe recht große Unterschiede auftreten (16%), die auf einen Kübelwagen mit sechs Kübeln 3000 kg ausmachen können. Der Wassergehalt schwankte bei diesem Werk zwischen 2,1 bis 18,8%. Weiterhin ist das Raummetergewicht auch von der Art der zur Verkokung

gelangenden Kohle und von der Koksgröße abhängig; es ist für Steinkoks größer als für Stückkoks. — In der Diskussion wurde (von Obering. Besthorn) darauf hingewiesen, daß es dabei von Einfluß ist, ob von einem Koks die Stücke völliger oder sperriger bzw. spießkantiger waren.

Bericht Nr. 58. Prof Dr. W. A. Roth, Braunschweig: „Die Verbrennungswärme von Hüttenkoks und anderen Kohlenstoffarten.“ (3 Seiten.)

Die Verbrennungswärme von garem Hüttenkoks wird nach Versuchen mit vier verschiedenen Hüttenkokssorten (eine fünfte aus Oberschlesien wurde, weil sie nicht gar war, bei der Mittelbildung außer Betracht gelassen) neu zu 7966 cal/g in der Bombe und zu 7944 cal/g auf dem Rost bestimmt. Die Zahlen beziehen sich auf wasser- und aschenfreien Koks mit 1% S. Von schwarzen Kohlenstoffarten sind allein die beiden Graphitarten scharf umgrenzt: β -Graphit (Dichte 2,22; spez. Verbrennungswärme 7856 cal/g) und α -Graphit (Dichte 2,28; spez. Verbrennungswärme 7832 cal/g). Zu der ersten Art gehört Garschaumgraphit, Graphit aus Spiegeleisen und aus der Hochofensau, zu der zweiten Art die Temperkohle.

Die Verbrennungswärme von nichtgraphitischem, schwarzem Kohlenstoff kann bis 8150 cal/g steigen; diese Zahl stellt den Mindestwert für den amorphen Kohlenstoff dar. Die Abscheidungstemperatur des Kohlenstoffes aus Gasen ist von größter Bedeutung für die Modifikation, wie an Acetylenruß gezeigt wird. Die Verbrennungswärmen von Metankohle liegen denen des β -Graphits nahe; beobachtet sind 7864 bis 7892 cal/g, während der aus Kohlenoxyd mit Hilfe von Eisen abgeschiedene Kohlenstoff fast reiner β -Graphit ist (Verbrennungswärme 7862 ± 3 cal/g).

Kohlenstoffarten, deren auf Reinkohle umgerechnete spez. Verbrennungswärme (außerhalb der Fehlergrenzen) oberhalb 7856 cal/g liegt, sind als Gemische von Graphit und amorpher Kohle aufzufassen. Mit sinkender Verbrennungswärme und steigendem spez. Gewicht treten auch die Graphitinterferenzen deutlicher in Erscheinung.

Bericht Nr. 61. Herbert A. Bahr, Völklingen (Saar): „Bemerkungen zur Wasserstoff- und Methanbestimmung im Orsat-Apparat.“ (8 Seiten.)

In diesem Aufsatz werden an der Hand von experimentellen Unterlagen die Fehlerquellen erörtert, die bei der H_2 - und CH_4 -Bestimmung unter Verwendung der üblichen Orsatgeräte in Frage kommen. Es ist die naheliegende Tatsache erwiesen worden, daß durch oxydierbare Elektroden in der Glühräupipette (nämlich durch solche, die mit organischer Substanz isoliert sind, und durch solche, die aus Messing oder Kupfer bestehen) Fehler veranlaßt werden können. Dieser Fehler läßt sich vermeiden, wenn Gold oder geschütztes Hg als Elektrodenmaterial verwendet wird. Eine andere Fehlerquelle beruht auf der Zusammensetzung der Sperrflüssigkeit.

Die bei Verwendung von angesäuertem Wasser regelmäßig auftretenden Verluste von nicht unbeträchtlicher Größe an CO_2 können durch Verwendung einer gesättigten (27%igen) NaCl-Lösung erheblich vermindert werden, die mit Schwefelsäure angesäuert und mit einem Indikator versetzt wird, um das Auftreten alkalischer Reaktion zu erkennen. Ein dennoch auftretender, aber innerhalb der Fehlergrenzen liegender Fehlbetrag an Methan ist vielleicht auf teilweise unvollständige Verbrennung unter Bildung von Formaldehyd und Ameisensäure zurückzuführen.

Des weiteren werden zwei verbesserte Formen des Orsat-Apparates beschrieben, ein tragbares Modell, das mit Karlsruher Hähnen an Stelle der Kapillarbrücken versehen ist. Das andere für ortsfeste Aufstellung vorgesehene Modell bietet die Möglichkeit der getrennten und gemeinsamen Verbrennung von Wasserstoff und Methan. Es besitzt eine Vorrichtung zur Lieferung des im Laufe der Analyse erforderlichen Sauerstoffs sowie einen Kippischen Apparat zur Erzeugung von CO_2 , das bei der Wasserstoffverbrennung im Jägerschen Ofen als Spülgas verwendet wird.

Bericht Nr. 62. Gustav Thanheiser und Peter Dickens: „Der Einfluß des Schüttelns auf verschiedene Fällungsreaktionen“ (Kaiser-Wilhelm-Institut für Eisenforschung in Düsseldorf). (7 Seiten.)

Daß Schütteln auf den zeitlichen Verlauf der Gleichgewichtseinstellung bei Fällungsreaktionen einen erheblichen Einfluß haben wird, ist eine so selbstverständliche Folgerung aus den Vorstellungen über den Reaktionsmechanismus, daß sich viele Fachgenossen von der experimentellen Bearbeitung dieser Frage haben abschrecken lassen. Die Verfasser können für sich das Verdienst in Anspruch nehmen, die Vermutungen über die Größe des Einflusses durch bestimmte Angaben ersetzen zu können. — Es hat sich durch vergleichende Versuche ergeben, daß die Ausführung von Barium- bzw. Sulfatbestimmungen als Bariumsulfat und von Calciumbestimmungen als Calciumoxalat, ferner von Magnesiumbestimmungen als Ammonium-Magnesium-Phosphat durch Schütteln so stark beschleunigt wird, daß bereits nach 10 Min. abfiltriert werden kann, wenn die Fällungen durch Vermischen siedendheißer Lösungen der reagierenden Stoffe vorgenommen wird. Auch für den Fall der Trennung von Ca und Mg werden entsprechende Unterlagen mitgeteilt. Bei der Fällung von Phosphat mit Ammonium-Molybdat wird unter den eingehaltenen Bedingungen bereits bei 10 Min. langem Stehenlassen vollständige Abscheidung erreicht. Nach der graphischen Darstellung tritt aber auch in diesem Falle nur bei kürzerer Reaktionsdauer (nämlich bis zu 3 Min.) der Einfluß des Schüttelns erwartungsgemäß in Erscheinung. — Zum Schütteln wurde das von P. Bardenheuer und P. Dickens beschriebene Schüttelgestell verwendet.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Institute of Metals.

21. Hauptversammlung.

London, 13. und 14. März 1929.

Vorsitzender: Dr. W. Rosenhain, Teddington.

Aus dem Vorstandsbericht ist zu entnehmen, daß das Institute of Metals, das in diesem Jahr auf sein 20jähriges Bestehen zurückblicken kann, eine sehr günstige Entwicklung genommen hat. Die Zahl der Mitglieder hat die 2000 überschritten. Die vom Korrosionsforschungsausschuß durchgeführten Arbeiten über die Korrosion von Kondensatorrohren haben allgemeines Interesse gefunden, und viel geäußerten Wünschen entsprechend wird der letzte Bericht dieses Ausschusses demnächst auch in deutscher Sprache erscheinen.

Prof. P. Saldaу, Leningrad: „Über die Eigenschaften der Eutektika und eutektischen Legierungen in binären Metallsystemen.“

Vortr. hat festgestellt, daß die Eutektika selbst in sehr stark gegliederten Legierungen eine besondere Stellung hinsichtlich der Beziehungen zwischen Eigenschaften und Zusammensetzung einnehmen. Die Untersuchungen erstrecken sich auf

die Eigenschaften von Eutektika in Systemen, bei welchen keine intermetallischen Verbindungen vorhanden sind, in Systemen, wo derartige intermetallische Verbindungen auftreten, und auf die Eigenschaften eutektoider Legierungen. Alle Legierungen, die zur Untersuchung gelangten, wurden aus reinen Kahlbaumreagenzien hergestellt, die in Graphitiegeln unter Verwendung von Kaliumchlorid und Natriumchlorid als Flußmittel zusammengeschmolzen wurden. Die für die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit verwendeten Probestäbe wurden nach dem Verfahren von Stepanow hergestellt. Die Brinellhärten wurden in einer Gagarinepresse festgestellt unter Verwendung einer 10-mm-Kugel und einer 30 Sekunden dauernden Belastung von 50 kg. Die elektrische Leitfähigkeit wurde mit Hilfe einer Kelvinschen Doppelbrücke bestimmt. Untersucht wurden die Systeme Blei-Zinn, Blei-Antimon, Zinn-Zink, in welchen keine intermetallischen Verbindungen auftreten. Bei den polymorphen Umwandlungen im System Zinn-Blei treten nach den Feststellungen des Vortr. die Umwandlungen zwischen 155 und 180° auf, je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens und Abkühlens. Das Eutektikum enthält 74,6 Atomprozent Zinn. Im System Blei-Antimon treten nach Cohen und Bosh die polymorphen Umwandlungen bei Antimon bei 100° auf, nach Jäneck e zwischen 124 und 137°. Das Eutektikum enthält 13% Antimon. Im System Zinn-Zink treten die polymorphen Umwandlungen zwischen 200