

beißendem Rauch zerstört wurde und meist das Gefäß infolge Erhitzung sprang. Diese Fälle sind jedoch ausnahmslos an heißen Sommertagen eingetreten, wenn die Raumtemperatur sich, 30° näherte. Im hiesigen Institut werden nunmehr die Präparate während der heißen Jahreszeit im Eisschrank aufbewahrt; seitdem sind keine Selbstzersetzungen mehr vorgekommen, und ein Jahr aufbewahrte Präparate haben ihre Brauchbarkeit behalten. Verfügt man also im Sommer über einen kühlen Raum, so besteht gegen Herstellung von Nitrosomethylharnstoff auf Vorrat kein Bedenken.

#### *Darstellung von Nitrosomethylharnstoff.*

a) Aus Methylaminhydrochlorid. Wie früher beschrieben; nur wird die mit Wasser und Nitrit versetzte Lösung in eine mit Kältemischung gekühlte Mischung von 100 g konz. Schwefelsäure und 500 g Eis in kleinen Portionen unter Umrühren mit einem Holzstock eingetragen. Eine Probe des abgesaugten Niederschlages wird auf Löslichkeit in Methanol geprüft: bleibt ein Salzlückstand, so wird der gesamte Niederschlag in einem Kolben mit Wasser von Raumtemperatur bedeckt, unter Umschütteln 15 min stehengelassen, dann wieder abgesaugt, mit eiskaltem Wasser nachgewaschen und auf Ton, zuletzt im Vakuum-Exsikkator, getrocknet. Umlösen aus Methanol nicht nötig. Ausbeute aus 100 g technischem Methylaminhydrochlorid 120–140 g.

b) Aus Ammoniak und Dimethylsulfat. In 400 cm<sup>3</sup> konz. Ammoniak, die sich in einem mit Kältemischung gekühlten Metallgefäße befinden, werden unter Turbinieren 300 g technisches Dimethylsulfat so eingetropft, daß die Temperatur nicht über 20° steigt; Dauer etwa 20 min. Dann wird 2 h auf dem Wasser-

bade erwärmt und 10–15 min kräftig gekocht, nach Umgießen in ein Glasgefäß mit 250 cm<sup>3</sup> Wasser und 150 g technischem Kaliumcyanat 20 min gekocht, filtriert, nach Zusatz von 200 cm<sup>3</sup> Wasser und 120 g Natriumnitrit abgekühlt und wie oben in eine Mischung von 120 g konz. Schwefelsäure und 500 g Eis eingegossen. Weiter wie unter a); Ausbeute 65 g.

Nitrosoäthylharnstoff. Zur Gewinnung von Diazoäthan ist das Verfahren entsprechend b) besonders willkommen, weil Äthylamin unseres Wissens nicht als technisches Produkt und daher nicht zu annehmbarem Preise zur Verfügung steht, wohl dagegen Diäthylsulfat. In einem Kolben werden 500 cm<sup>3</sup> konz. Ammoniak mit 300 g Diäthylsulfat versetzt, durch gelindes Erwärmen und Rühren die Reaktion eingeleitet und je nach Verlauf gekühlt oder erwärmt, bis alles Diäthylsulfat verschwunden ist. Weiter wie oben unter b). Ausbeute etwa 50 g. Empfehlenswert ist Unkristallisieren aus Benzol, Aufbewahrung wie bei Nitrosomethylharnstoff.

Darstellung von Diazomethan bzw. Diazoäthan. Die Vorschriften „ohne Gasphase“ empfehlen sich für ätherische Lösungen nur zwecks Tastversuchen mit kleinen Mengen. Benzolische Lösungen werden auch in großem Maßstabe so bereitet und vorsichtig durch eine Jenaer Glasfritte gesaugt. Wenn es bei den „über Gasphase“ bereiteten ätherischen Lösungen besonders auf Wasserfreiheit ankommt, so läßt man die Lösung 2–3 h über Pastillen (nicht kantigen Stücken!) von Kaliumhydroxyd stehen; zur extremen Trocknung kann dann noch Natriumdraht dienen. Bei der Darstellung von ätherischer Diazoäthan-Lösung braucht kein Äther vorgelegt zu werden, da das Diazoäthan von Anfang an nur als ätherische Lösung übergeht. [A. 107.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Neuere analytische Verfahren im Eisenhüttenwesen.

Von W. BÖTTGER, Leipzig.

(Eingeg. 15. August 1932.)

Im folgenden werden die Ergebnisse der Arbeiten des Chemiker-Ausschusses des Vereins deutscher Eisenhüttenleute zusammengefaßt, die als Berichte Nr. 63 bis 87 in den Jahren 1929 bis 1932 erschienen sind. Es kann hier nur ein Überblick über die den einzelnen Arbeiten zugrunde liegenden Fragestellungen und über die Ergebnisse geboten werden<sup>1)</sup>. Die Resultate sind in der Mehrzahl der Fälle das Ergebnis von Gemeinschaftsuntersuchungen, an denen mehrere Laboratorien beteiligt gewesen sind.

*Bestimmung des Chroms in Sonderstählen.* (Dr. E. Schiffer<sup>†</sup> und Dr. P. Klinger, Bericht Nr. 75.) Es sind die verschiedenen Stoffe, die zur Überführung des Cr in die Chromatstufe benutzt werden können, vergleichend auf ihre Anwendbarkeit untersucht worden, nämlich Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KMnO<sub>4</sub> (in alkalischer Nitrat- bzw. alkalischer Chloridlösung und in schwefelsaurer Lösung), KClO<sub>3</sub> in salpetersaurer Lösung, Persulfat bzw. Persulfat + AgNO<sub>3</sub> in schwefelsaurer Lösung. Die Bestimmung des Chromats ist auf gewichtsanalytischem, oxydimetrischem und jodometrischem Wege erprobt worden. — Für reine Chromstähle mit niedrigem C-Gehalt werden als sichere Verfahren empfohlen das Aufschlußverfahren der Ammoniakfällung (mittels Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) mit darauffolgender jodometrischer Bestimmung des Chromats, die Oxydation mit alkalischer Permanganatlösung (ebenfalls mit jodometrischer Bestimmung des Chromats) und als das

beste Verfahren die Oxydation mit Persulfat-AgNO<sub>3</sub> in saurer Lösung mit oxydimetrischer Chromatbestimmung (Reduktion mit Fe[2]salz und Austitrieren mit Permanganat). Für Chromstähle mit hohem Cr- und C-Gehalt kommen der direkte Aufschluß mit Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und jodometrische Bestimmung des Chromats in Betracht. Bei Chromstählen, welche Ni bzw. Co, V, Mo oder W enthalten, sind einige Ausnahmen zu beachten. Andere Elemente (Co, B, Al, Ti, Zr, Ta und U) haben keinen Einfluß auf die Cr-Bestimmung.

*Bestimmung des Schwefels.* (Dr.-Ing. C. Holthaus: Bestimmung des S in legierten Stählen, Bericht Nr. 83 und Bericht Nr. 84; G. Zenker: Bestimmung des S in Gießerei-Roheisen.) Bei ersterer Aufgabe ergab sich unter Heranziehung von je 2 W-, Cr-, Mo-, V-, Ni-, Co-, Cu-, Al und Mn-Stählen und einem Ti-Stahl, daß nach dem sogenannten Ätherverfahren (Oxydation des Sulfids mit HNO<sub>3</sub> — d = 1,4 — Abdampfen und Lösen in Salzsäure, Ausschütteln des FeCl<sub>3</sub> mit Äther, Entfernen des SiO<sub>2</sub> und Füllen des SO<sub>4</sub> mit BaCl<sub>2</sub>) für sämtliche legierten Stähle genaue und übereinstimmende Werte erzielt werden konnten. Die gleichen Resultate ergab das Verfahren nach Holthaus (Verbrennung im Sauerstoffstrom, Auffangen der Gase in H<sub>2</sub>O und titrierter NaOH und Rücktitration mit Schwefelsäure, Indikator: alizarinsulfosaures Natrium). Die Verbrennungstemperatur muß bei Untersuchungen an W- und Cr-Stählen zwischen 1100–1300° liegen.

<sup>1)</sup> Stahl-Eisen m. b. H., Düsseldorf, Postschließfach 664.

Als weiteres Verfahren kam die jodometrische Bestimmung nach Reinhardt zur Anwendung. Die Methode beruht auf Zersetzung durch Säure und Bildung von CdS, das mit Jodlösung unter Rücktitration mit Thiosulfat bestimmt wird. Bei unvollständiger Auflösung durch HCl muß der S-Gehalt im Rückstand gesondert bestimmt werden. Auf V-, W-, Cr-, Mo-, Ti- und hochprozentige Ni-Stähle ist das Verfahren nur mit Einschränkung bzw. nicht anwendbar. Als Ergebnis kann hier hervorgehoben werden, daß das Äther- wie das Verbrennungsverfahren für legierte Stähle am zweckmäßigsten sind. Das letztere hat den Vorzug rascher Durchführbarkeit.

Mit Bezug auf die Bestimmung des Schwefels in Gießerei-Roheisen hat sich bei der vergleichenden Untersuchung unter Beteiligung von sechs Laboratorien ergeben, daß mit den verschiedenen gewichts- und maßanalytischen Verfahren (Äther-, CdS-CuO-Verfahren und den Verfahren nach Reinhardt, Pinsl, Kinder und Holthaus) brauchbare Resultate erhalten werden, sofern genügend Zeit zur Ausführung der verschiedenen Teiloperationen aufgewendet werden kann. Bei beschränkter Zeit gilt das eben über die Methode von Holthaus Gesagte.

Die *magnetische Schnellbestimmung des Kohlenstoffs* im Stahl mit dem *Carbometer* nach Malmberg. Dr. P. Klinger und Dipl.-Ing. H. Fücke, (Bericht Nr. 69 sowie von H. Kornfeld, Bericht Nr. 81). Die Methode beruht auf der galvanometrisch ablesbaren Veränderlichkeit der Permeabilität des Fe mit dem C-Gehalt. Der Zusammenhang zwischen Galvanometerausschlag und C-Gehalt des Fe in Probestücken wird in Eichkurven wiedergegeben; er ist für jedes Carbometer gesondert festzustellen. Ebenso ist der Einfluß einzelner Legierungsbestandteile festgelegt. Es zeigte sich dabei, daß das Carbometer für Edelstahlwerke nur mit Einschränkungen benutzt werden kann, soweit sie nämlich mit niedrig legierten Edelstählen arbeiten. Unbrauchbar ist dagegen die magnetische Schnellmethode, wenn hoch- und mehrfach legierte Edelstähle untersucht werden sollen. Bei genauer Einhaltung der vorgeschriebenen Arbeitsweise und bei erschütterungsfreier Aufstellung hat sich der Apparat für C-Stähle als geeignet erwiesen. In Verbindung mit diesen Versuchen ist eine Nachprüfung der von Malmberg angegebenen Vorschriften über Probeentnahme und Härtung des Fe durchgeführt worden.

Im 87. Bericht sind die Erfahrungen niedergelegt, die von sieben Eisenhüttenwerken mit dem Carbometer an reinen und legierten Stählen gemacht worden sind. An Hand von Häufigkeitskurven, welche die absolute und prozentuale Abweichung der Carbometerwerte von den bei ein und derselben Probe analytisch ermittelten C-Gehalten angeben, sowie von Zahlentafeln, die außerdem den Prozentsatz der aus dem zulässigen Streubereich fallenden Werte („Unzuverlässigkeit“ der Methode) enthalten, wird ersichtlich gemacht, daß die neue Methode bei hohen Anforderungen hinsichtlich Zuverlässigkeit nicht sehr sicher arbeitet. Mit steigendem C-Gehalt wächst zwar die „Zuverlässigkeit“; für Proben mit über 0,5% C beträgt die „Unzuverlässigkeit“ immerhin noch rund 20%.

Für Schmelzprozesse, bei welchen der C-Gehalt so rasch absinkt, daß die Laboratoriumsanalyse nicht nachkommt, ist die Carbometerbestimmung sehr wertvoll, da sie bei geringer Analysendauer und bei einer großen Zahl von Bestimmungen immerhin eine quantitative Verfolgung des Prozesses gestattet.

*Aufnahmefähigkeit des reinen Eisens und einiger seiner Legierungen für Wasserstoff und Stickstoff* (E. Martin, Bericht Nr. 70). Zu den Versuchen ist ein Kohlespiralofen benutzt worden, mit dem eine Temperatur von 1200° erreicht wird. Die Erhitzung des Metalls findet in einem Tiegel aus geschmolzenem Quarz statt, der in einem Rohr aus gleichem Material eingebettet ist. Gefäße aus Porzellan (K-Masse) sind nicht verwendbar, da sie bei höheren Temperaturen Gas adsorbieren bzw. von Wasserstoff reduziert werden. Die Bestimmung selbst geschah auf folgende Weise: Es wurden zunächst die Ausdehnungskurven für Argon, das als inertes Gas zur Bestimmung des Freivolumens diente, dann die für N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> in dem Bereich 400° bis 1200° ohne Metalleinsatz bestimmt. Die Lage der drei Leerwertkurven zueinander ist damit festgelegt. Der abweichende Verlauf der N- bzw. H-Kurve bei Metalleinsatz, d. h. die Differenz zwischen zwei entsprechenden Kurven, gibt den Betrag an, der von dem eingesetzten Metall bei den dazugehörigen Temperaturen an Gas aufgenommen wird. Durch die Versuche wird wahrscheinlich gemacht, daß der Stickstoff im Fe in gelöster Form vorhanden ist. Cr nimmt nur wenig Wasserstoff auf. Oberhalb 600° entsteht mit N<sub>2</sub> ein sehr beständiges Nitrid. Mo nimmt noch weniger Wasserstoff und Stickstoff auf, und von W werden nachweisbare Mengen nicht aufgenommen.

*Aufnahmefähigkeit für Sauerstoff. Bestimmung nach dem Wasserstoff-Reduktionsverfahren.* (H. Petersen, Bericht Nr. 71.) Es wird dabei der Bildung von CO Rechnung getragen, durch Überführung (nach Sabatier und Senderens unter Anwendung von fein verteiltem Ni mit 10% Th-Oxyd als Katalysator) in Methan und Wasser, welches letzteres nach Absorbieren durch P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> gewogen wird. Nur bei stückförmigen Proben werden einwandfreie Resultate erhalten, wenn bei 1250° gearbeitet, als Legierungsmetall Sn (im Verhältnis 1:1) verwendet und der Leerversuch mit dem bereits reduzierten Regulus ausgeführt wird. Der Kohlenstoff ist an der Reduktion stark beteiligt; die Einschränkung der Brauchbarkeit des Verfahrens bei Anwesenheit von Si ist nur zutreffend, wenn auch der C-Gehalt sehr gering ist.

Ein anderer Weg für die Bestimmung oxydischer Einschlüsse besteht in der Verflüchtigung des Eisens als Chlorid durch Erhitzen in einem trockenen, sauerstofffreien Cl-Strom, wobei die im Fe enthaltenen Oxyde (von Mn, Fe, Al, Si) zurückbleiben. Nach R. Wasmuth und P. Oberhoffer (Bericht Nr. 64) werden SiO<sub>2</sub> und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei einer Chlorierungstemperatur von 500 bis 600° erfaßt. Um Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und FeO zu bestimmen, wird die Chlorierung am besten bei 350° durchgeführt. S und P bewirken Störungen. Durch Bestimmung der Phosphorsäure im Rückstand kann dem Einfluß des Phosphors Rechnung getragen werden. Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen ist die Arbeitsweise nur bei einfachen C-, Si- und Mn-Stählen anwendbar. In dieser Mitteilung finden sich auch Angaben über Reinigung des Chlorgases durch Verflüssigung von Cl<sub>2</sub> und Absaugen der nicht verflüssigten Fremdgasbestandteile.

*Das Heißeextraktionsverfahren.* (H. Diergarten, Berichte Nr. 63 und 72; H. Diergarten und S. Piwowarsky, Bericht Nr. 73.)

In Bericht Nr. 63 sind die Ergebnisse von Versuchen niedergelegt, die darauf abzielen, den Hochfrequenzofen durch einen billigeren Ofen zu ersetzen. Von den verschiedenen Typen hat sich der Kohlespiral-Vakuumofen

am besten bewährt, er liefert bei Benutzung einer Kohlespirale, die mit 95 A (bei 110 V Spannung) belastet wird, eine Temperatur von 2000°. Die Fe-Probe wird in Stücken von 10 bis 150 g mittels einer sinureichen Vorrichtung eingeführt. Das CO, das als Maß des O-Gehalts dient, wird (bei Verwendung einer kleinen Diffusionspumpe) zu 5% absorbiert. N<sub>2</sub> wird nicht zurückgehalten; Störung durch Methanbildung findet nicht statt. Dagegen ergeben sich bei einem 0,7% überschreitenden Mn-Gehalt zu niedrige O-Werte infolge Adsorption von CO durch Mn. Für H-Bestimmungen kommt der Kohlespiralofen nicht in Frage.

Der 72. Bericht enthält Versuche über die vollständige Erfassung des Sauerstoffs. Bei 1550° können alle Oxyde im Stahl quantitativ reduziert werden. Bei zu hohen Mn- bzw. Al-Gehalten werden zu niedrige O-Werte gefunden. Mit Spänen werden wegen der starken Oxydation unsichere Werte erhalten. Auch Seigerung kann den O-Gehalt beeinflussen.

Auf die Ausführungen über den Sauerstoff im Gußeisen (Bericht Nr. 73) und über die Beziehungen zwischen diesem und den mechanischen Eigenschaften kann hier nicht näher eingegangen werden. Wenn auch bei gesunden Schmelzungen eine Abhängigkeit des Sauerstoffgehalts von der Behandlung der Schmelzen nicht festzustellen war, so liegt doch eine Beeinflussung der chemischen Zusammensetzung vor (stark fallender Si-, dagegen schwach abnehmender C- und Mn-Gehalt), wodurch das Gefüge des Fe natürlich geändert wird. An Hand von Abbildungen läßt sich sehr gut eine Ferrit- und Zementitbildung erkennen. Der niedrige O-Gehalt hängt offenbar mit der Bildung von Fe-Silicat zusammen.

Eine Ergänzung der oben erwähnten Arbeit von Diergarten (Nr. 63) bildet die Untersuchung von W. Eilender und H. Diergarten über den Einfluß des Mn- bzw. Al-Gehalts auf die O-, N- und H-Bestimmung nach dem Heißextraktionsverfahren (Bericht Nr. 81). Zu diesen Versuchen sind an dem Kohlespiralofen einige Veränderungen angebracht worden, um eine sicherere Handhabung zu gewährleisten. Eine Beeinträchtigung der O-Bestimmung tritt bei einem 0,6% überschreitenden Mn-Gehalt auf und hängt mit der Aufnahme von CO durch das sublimierte Mn zusammen. Auch Al kann bei einem Gehalt von über 0,2% einen Verlust an CO herbeiführen.

Eine besondere Aufgabe bildet die Bestimmung des Stickstoffs in Eisen und Stahllegierungen (bearbeitet von P. Klinger im 82. Bericht). Die Bestimmung als NH<sub>3</sub> nach Lösen in Säure versagt des öfteren bei Ferrolegierungen, die größere Mengen Stickstoff als das reine Eisen enthalten können. Nach einem Verfahren, das sich an die Glausersche Methode anlehnt, kommt man bei allen säurelöslichen und säureunlöslichen Legierungen dadurch zum Ziele, daß die Probe in einem Reagensglas aus schwer schmelzbarem Glase (Felsenglas von Altmann, Berlin) im Vakuum mit Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> aufgeschlossen wird. Die Reaktionsgase werden über rotglühendes Cu geleitet, das von O<sub>2</sub> befreite Gas wird im Analysator auf CO<sub>2</sub>, CO, O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> geprüft; der verbleibende Rest wird als Stickstoff angesehen. Wenn außerdem der N-Gehalt nach dem Lösungsverfahren bestimmt wird, erhält man als Differenz zwischen diesen Werten den in dem Material gelösten elementaren Stickstoff.

*Rationelle Analyse der feuerfesten Tone* durch Schwefelsäure-Aufschluß. (H. Grewe, Bericht Nr. 65.)

Die der rationellen Analyse zugrunde liegende Annahme, daß die neben der Tonsubstanz vorhandenen Bestandteile nicht angegriffen werden, hat sich nicht bestätigt. Der nach der Aufschließung verbleibende Rückstand besteht nicht ausschließlich aus K-Feldspat und Quarz. Die Nachprüfung der verschiedenen Verfahren (von Seger-Bertel, Bollenbach, Kreiling und Körner) hat zu dem Ergebnis geführt, daß nach der Arbeitsweise von Seger-Bertel die neben der Tonsubstanz vorhandenen Stoffe am wenigsten angegriffen werden. Die Entfernung der verbleibenden Kieselsäure kann am sichersten und leichtesten nach der Methode von Kreiling (abwechselndes Kochen mit Kristallsodalösung und verdünntem NaOH) bewirkt werden. Es wird eine Arbeitsvorschrift mitgeteilt, nach welcher bei der Untersuchung von Kettiger Tonen befriedigende Ergebnisse erhalten worden sind.

Bericht Nr. 76 von H. J. van Royen und H. Grewe über die chemische Untersuchung von feuerfesten Tonen (III) verneint die Frage, ob das Phosphatverfahren auch auf Cr in Gegenwart der übrigen im Chromeisenerz vorhandenen Oxyde angewendet werden kann. Nach einem Richtverfahren der Verfasser wird nach Aufschluß mit Soda und Abscheiden der Kieselsäure in einem Teil des Filtrats die Gesamtmenge von Cr, Al und Fe und außerdem Cr (nach Philips) und Fe durch Titration mit Ti(3)-chlorid nach Knecht und Hibbert bestimmt. Das Al ergibt sich aus der Differenz.

*Bestimmung von Kieselsäure neben Silicium in Ferrosilicium* (Dr.-Ing. H. Stadeler, Bericht Nr. 74). Bei dieser umstrittenen Frage kommt nur das Verflüchtungsverfahren mittels Cl<sub>2</sub>-Gas in Betracht (geeignetste Temperatur 550°, Chlorierungsgeschwindigkeit 10 l/h). Im Rückstand nach der Chlorierung finden sich bei hochprozentigen Ferrosilicium-Proben größere Mengen von Carbid. Durch Abrauchen mit Flußsäure kann die als eigentliche Verunreinigung vorhandene Kieselsäure von der Silicid-Kieselsäure des Si-Carbid getrennt werden. — Beim Zerkleinern muß starke Erwärmung vermieden werden, um einer Oxydation des vorhandenen Si vorzubeugen.

Sehr eingehend ist die *Bestimmung der Feuchtigkeit in Stein- und Braunkohlen* untersucht worden. (Dr.-Ing. C. Holthaus, Bericht Nr. 68.) Von den zahlreichen Einzelergebnissen soll hier nur die Feststellung hervorgehoben werden, daß die übliche unmittelbare Bestimmung der Gesamtfeuchtigkeit in Kohlen durch Trocknen einer großen Probe über Nacht bei 105° allen Anforderungen hinsichtlich Genauigkeit und schneller Durchführbarkeit genügt, obwohl während des Erhitzens und Abkühlens Luft adsorbiert wird und je nach der Beschaffenheit der Kohlen Oxydation und Abgabe flüchtiger Kohlenwasserstoffe stattfindet.

*Messung des Staub- und Teergehalts im Generatorgas*. (G. Neumann und Fr. Sträuber, Bericht Nr. 79). Es wird eine Apparatur beschrieben, die sich auch für Dauerversuche eignet. Das Hauptgerät besteht aus fünf hintereinander geschalteten Glasbehältern, die wie Staubsäcke und gleichzeitig als Vorkühler wirken. Der andere Teil setzt sich aus einer Kühlstrecke, zwei bis drei Behältern mit Filterstofffüllung, durch welche die letzten Reste von Staub und Teer aufgenommen werden, und den unmittelbar vor dem Gasmesser angeordneten Sprudelflaschen zusammen. Die Betriebsergebnisse stehen im Einklang mit den im kleineren Maßstabe durchgeführten Versuchen. Im Mittel wurden je nm<sup>3</sup> trockenes Gas festgestellt: 8,65 g Staub, 11,35 g

Teer und 55,8 g Feuchtigkeit (aufgefangene + dampfförmig im Gas noch vorhandene Feuchtigkeit).

**Spektrographische Analyse.** (Berichte Nr. 66 von Dr. H. Kellermann und Nr. 80 von Prof. Dr. G. Scheibe.) Dr. K. beschreibt die von ihm eingeführte Pastillenelektrode, die den guten Funkenübergang der festen Probe und die Gleichmäßigkeit der flüssigen Probe vereint, den Nachteil einer störenden Absorption durch die Kohle-Napfelektrode aber vermeidet. Die Herstellung der Pastillenelektrode geschieht durch gemeinsames Eintrocknen von Untersuchungslösung und Graphitpulver und anschließendes Pressen der Pastille. Als zweite Elektrode dient ein Stab aus Elektrolyseisen. Im besonderen wird die Anwendung des Pastillenverfahrens auf die Untersuchung von V- und Mo-Stahl beschrieben. Zu Untersuchungen im Eisenhüttenlaboratorium wird ein lichtstarker Glaspektrograph empfohlen, da der Linienreichtum des Fe-Funkens im U-V sehr störend ist und nur durch wesentliche Erhöhung der Dispersion des Spektrographen ein übersichtliches Spektrum erhalten wird. Den Inhalt des 80. Berichts faßt der Autor wie folgt zusammen: Es wird die Verwendbarkeit von Kleinspektrographen zur Feststellung von Mn, Cr, Ni, V, Mo, W, Co, Ti, Si in Eisen gezeigt und ein visuelles Verfahren zur Bestimmung von Si im Fe innerhalb einiger Minuten angegeben. Eine neue Intensitätsmarkenmethode, die die Genauigkeit der Emissions-Spektralanalyse zu steigern erlaubt, wird besprochen und ein einfaches thermoelektrisches Photometer zur Photometrierung der photographierten Spektrallinien beschrieben. Die Eichung für die Intensitätsmarkenmethode wird am Beispiel der Siliciumbestimmung im Fe erläutert und die quantitative Bestimmung von Bor in Stählen bis herunter zu einigen hundertstel Prozent bekanntgegeben. Zum Schluß wird die Verwendbarkeit des logarithmischen Sektors für die Intensitätsmarkenmethode besprochen.

Verwendung der *potentiometrischen Maßanalyse* im Eisenhüttenlaboratorium. (P. Dickens und G. Thanneiser, Berichte Nr. 67 und 85.) Der erstere Bericht

betrifft die Bestimmung von Mn, Cr und V nebeneinander, der andere eine allgemein anwendbare Schnellbestimmung des V. — Bei der Bestimmung des Mn, Cr und V wird Mn mit Oxalsäure titriert, Cr und V mit Ferrosulfat reduziert und das reduzierte V mit Permanganat titriert. Die Methode ist zuverlässig und schnell. Besondere Beachtung verdient die Apparatur, sie ist billig und einfach und von jedem Laboranten leicht handhabbar.

Im 85. Bericht finden sich nähere Angaben über die Oxydation von Fe(2)- und Vanadylsalz mittels Permanganat (ohne gleichzeitige Oxydation von Cr(3)salz), über die Reduktion des im Überschuß zugesetzten  $\text{KMnO}_4$  durch Oxalsäure bei Zimmertemperatur und über ein Schnellverfahren zur V-Bestimmung, das sich in 6–7 min nach Auflösen durchführen läßt und sehr gute Resultate gibt.

**Thermochemische Fragen** betreffen die Berichte Nr. 68, 77 und 78. Im 77. Bericht behandelt Dr. H. Grewe die Frage, wie den Verschiedenheiten des Heizwertes infolge dessen Abhängigkeit vom Zustand der Stoffe vor der Verbrennung und der Beschaffenheit der Reaktionsprodukte Rechnung getragen werden kann. Zur Erzielung vergleichbarer Werte müssen Gas-, Verbrennungsluft und Abgase mit Wasserdampf gesättigt sein und die gleiche Temperatur haben. Mit Hilfe eines näher beschriebenen neuen Luftanfeuchters und Gaskühlers werden diese Bedingungen selbsttätig eingehalten. Der obere Heizwert wird dann um die Verdampfungswärme des Kontraktionswassers zu hoch gefunden, für die gleichbleibend 12 Cal. abgezogen werden können. Zur Bestimmung des Kondenswassers und des Wassergehaltes von Gasgemischen wird ein neues Verbrennungsverfahren über CuO angegeben.

Der Inhalt des 68. Berichts über Beiträge zur Thermochemie des Fe, Mn und Ni ist in Bd. 42, S. 981 abgedruckt (vgl. hierzu auch 43, 373). Von dem Beiträge zur Thermochemie des Fe findet sich bereits in Bd. 43, S. 454 eine auszugsweise Wiedergabe. [A. 82.]

#### Berichtigung.

Biesalski: „*Neue katalytische Bestimmung des Wasserstoffs mit Hilfe von Kontaktkerzen.*“ (45, 767 [1932].) In Tabelle 1 in der 4. Kolonne (Rest) sind die beiden letzten Zahlen vertauscht. Es werden die beiden letzten Zeilen der Tabelle richtig wiedergegeben:

$60 \text{ H}_2 + 10 \text{ CH}_4 + 30 \text{ N}_2$	. . .	6	21	40,1
$40 \text{ H}_2 + 10 \text{ CH}_4 + 50 \text{ N}_2$	. . .	6	23	60,1

#### Berichtigung.

Bräuer — Reitstötter — Siebeneicher: „*Die wichtigsten Neuerungen auf dem Gebiete der anorganisch-chemischen Industrie in den Jahren 1927–1931.*“ (45, 727 [1932].)

Fußnote 57, statt 1 658 231 richtig: 1 685 231.

Fußnote 255, statt Pauli richtig: Pauling.

Fußnote 32, statt Chemische Fabrik 2 richtig: 1.

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Colloquium im Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie.

Berlin, 21. November 1932.

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Freundlich.

L. Wolf und R. Kaechele: „*Über Oberflächenreaktionen am Kaolin.*“ (Vorgetragen von L. Wolf.)<sup>1)</sup>

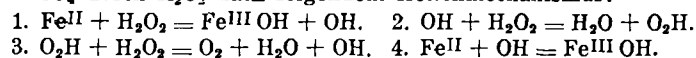
In der Agrikulturchemie herrschte bisher die Ansicht vor, daß der Basenaustausch nicht durch den Ton als solchen, sondern durch die Zeolithe und Permutite bewerkstelligt wird. Die Versuche des Vortr. über die Einwirkung von Säure auf Ton und den Basenaustausch mit KCl zeigen jedoch, daß obige Ansicht nicht zu Recht besteht. Die Reaktionen finden vielmehr an der Oberfläche des Tons statt. Dafür spricht auch die Struktur der Tone, die dichteste Kugelpackung haben, während Zeolithe Wabenstruktur besitzen. Eine Tonmicelle stellt ein geregeltes Hautwerk von Aluminiumhydrosilicat-Kristallen dar;

<sup>1)</sup> Vgl. Angew. Chem. 44, 503 [1931]; 45, 663 [1932].

an den Reaktionen beteiligen sich die Aluminiummoleküle der äußersten Schicht, die von Wassermolekülen umgeben sind. Je stärker die Hydratation ist, desto schwächer ist der Basenaustausch. Dieser nimmt mit der Plastizität des Tons zu. —

F. Haber: „*Über die Katalyse des Hydroperoxyds.*“

Nach Versuchen von J. Weiß verläuft die Oxydation von  $\text{FeSO}_4$  durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  nach folgendem Kettenmechanismus:



Die Acidität der Lösungen wurde so gewählt, daß  $\text{Fe}^{III}$  nicht gelöst und  $\text{Fe}^{II}$  nicht gefällt wird. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist sehr abhängig von der Vermischungsgeschwindigkeit der Lösungen. Läßt man aus einer rotierenden Bürette Eisensulfatlösung in Hydroperoxyd laufen, so läßt sich je nach der Vermischungsgeschwindigkeit die Reaktionsgeschwindigkeit um das Zwanzigfache steigern. — Zur Annahme von  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  als Zwischenverbindung bei der Reaktion, mit deren Hilfe Manchot und Lehmann<sup>2)</sup> ihre Versuche gedeutet haben, liegt nicht der geringste Grund vor.

<sup>2)</sup> LIEBIGS Ann. 460, 179 [1928].