

wird das Instrument auch für die Wasserstoffsuperoxyd-Methoden, die Bromnatron-Methoden u. dgl. m. brauchbar; wo geringe Mengen von Gasen entwickelt werden, ist ja das Kugelrohr *A* gar nicht verwendbar. Das 50 cc-Rohr ist auch für allgemeine Gasanalyse verwendbar, besser jedoch ist dann das 100 cc-Rohr. Beide derartige Röhren in Verbindung mit dem „Reactionsgefäß“ (d. Z. 1890, 142) stellen ein ausgezeichnetes Absorptiometer vor, weitaus bequemer und für Ablesung genauer als das Bunsen'sche, wenn man nur bei gewöhnlicher Temperatur arbeitet.

Ein 50 cc-Gasmessrohr mit feuchtem Reductionsrohr ist am bequemsten für die Arbeiten mit Anhängeläschen, also u. A. als Chlorometer, Ureometer und viele andere Fälle, wo man in der Regel geringere Mengen von Gas messen muss, als es in dem 150 cc-Kugelrohr geschehen kann, also in Chlorkalkfabriken, Bleichereien, für Harnanalyse u. dgl. m.

C. Besondere Formen von Gasmessröhren sind zweckmässig für die Stickstoffbestimmung bei Elementaranalysen (Ber. deutsch. G. 1890, 446) und die Dampfdichtebestimmung (das. 1891, 729), wobei auch die Eintheilung besser nicht in cc, sondern gleich in mg gemacht ist. Hier sind jedenfalls feuchte Reductionsröhren am Platze.

Wenn ein Laboratorium für allgemeine Zwecke zwei Instrumente anschaffen will (abgesehen von den Specialfällen C), so möchte ich zu einem 150 cc-Kugelrohr mit feuchtem Reductionsrohr und ein 50 cc-Cylinderrohr mit trockenem Reductionsrohr rathen, welche für fast alle vorkommenden Fälle ausreichen. Eine Dynamitfabrik dagegen wird in beiden Fällen trockene Reductionsrohre anwenden, eine Cementfabrik oder Eisenhütte braucht überhaupt immer nur das 150 cc-Rohr mit feuchtem Reductionsrohr. Ebenso müssen andere Fälle nach ihren speciellen Umständen beurtheilt werden.

## Über die Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen und Stahl, sowie der Kohlensäure in wässrigen Lösungen.

Von

G. Lunge u. L. Marchlewski.

Die von uns ausgearbeitete Methode zur gasvolumetrischen Bestimmung der Kohlensäure (d. Z. 1891, 229) lässt sich, wie von vorn herein anzunehmen, auch zur Bestim-

mung des Kohlenstoffs im Eisen und Stahl verwenden. Bekanntlich ist eine gasvolumetrische Methode für diesen Zweck von Wiborgh (Stahleisen 1887, 465) angegeben und von v. Reis (das. 1888, 257) und Thörner (d. Z. 1889, 644) verbessert worden. Aber allen den bisher beschriebenen Apparaten haften noch erhebliche Fehlerquellen an, wie Nichtberücksichtigung der Löslichkeit der Kohlensäure in den Flüssigkeiten bez. Anwendung von Correctionsfactoren, Verwendung von organischen Substanzen in der Zusammenstellung u. s. w. Näheres hierüber, wie auch eine vollständige Beschreibung des ganzen Apparates und Verfahrens werden wir in der Zeitschrift „Stahl und Eisen“ bringen und begnügen uns an dieser Stelle damit, zu zeigen, wie man unser Verfahren mit demselben Apparate, welcher für gewöhnliche Kohlensäurebestimmungen nach unserer Methode dient, nur mit Zuhilfenahme einiger neuen Ansatzstücke vornehmen kann.

Statt des a. a. O. Fig. 115 u. 116 gezeigten Kölbchens *A* verwenden wir für Kohlenstoffbestimmungen einen einschliesslich des Halses 200 cc fassenden Kolben *K* mit ebensoviel haltendem Trichter *T* (Fig. 165). Der letztere ist durch den Glashahn *a* und das in den Kolben eingeschmolzene, auf dessen Boden in eine ziemlich feine Spitze ausmündende Rohr *b* mit dem Kolben verbunden. In den Hals desselben ist ein Stopfen *c* eingeschliffen, welcher sich in leicht ersichtlicher Weise in einen Glaskühler fortsetzt; auf das obere Ende des Kühlrohrs

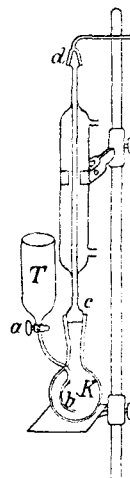


Fig. 165.

ist dann wieder ein kleiner Helm *d* aufgeschliffen, welcher sich in eine zu einem Nitrometer oder Gasvolumeter führende Capillare fortsetzt. Kautschuk ist bei dieser ganzen Zusammenstellung vollständig vermieden; ausserdem müssen aber auch die Schiffe bei *a*, *c* und *d* der Art sein, dass sie ohne alles Fett u. dgl. schon bei Befeuchtung mit Wasser vollkommen luftdicht schliessen. Wir haben bei allen von J. G. Cramer in Zürich oder C. Desaga in Heidelberg angefertigten Apparaten keinerlei Schwierigkeiten in dieser Beziehung gehabt. Übrigens ist der Schliff *d*, welcher erst ganz zuletzt und nur mit abgekühlter Flüssigkeit in Berührung kommt, allenfalls zu entbehren und kann durch eine einfache Umbiegung der hier scharf und glatt auf das obere Ende des Kühlrohrs

stossenden und durch ein Stückchen Kautschukrohr damit verbundenen Capillare ersetzt werden.

An Reagentien braucht man:

1. Gesättigte neutrale Kupfersulfatlösung.
2. Lösung von 100 g Chromsäure in 100 cc Wasser.
3. Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,65, mit Chromsäure gesättigt.
4. Schwefelsäure vom spec. Gew. 1,71, desgl.
5. - - - - - 1,10, rein.
6. Käufliches Wasserstoffsuperoxyd.

(No. 1—3 und 5 wie bei v. Reis, 4 und 6 neu).

Die Verwendung dieser Reagentien, sowie die Einwage wird je nach dem Kohlenstoffgehalt der Eisensorte verschieden gestaltet, wie folgende Tabelle zeigt.

Kohlenstoff- gehalt	Ein- wage	Kupfer- lösung	Chrom- säure lösung	Schwefel- säure von 1,65	Säure von 1,71	Säure von 1,10	Wasserstoff- superoxyd
Proc.	g	cc	cc	cc	cc	cc	cc
über 1,5	0,5	5	5	135	—	30	1
1,5 b. 0,8	1	10	10	130	—	25	2
0,8 - 0,5	2	20	20	130	—	5	2
0,5 - 0,25	3	50	45	—	75	5	2
unter 0,25	5	50	50	—	70	5	2

Zuerst wird die abgewogene Eisenprobe in dem Kolben *K* nur mit der Kupfersulfatlösung übergossen und damit genügend lange in Berührung gelassen. Nach unseren (von früheren abweichenden, aber mit nicht veröffentlichten Arbeiten von Prof. Treadwell übereinstimmenden) Beobachtungen genügt zur Umsetzung des Kupfersalzes mit dem Eisen nicht eine kurze Zeit, sondern es muss bei Roheisen die Berührung unter öfterem Schütteln mindestens 6 Stunden, bei schiedbarem Eisen mindestens 1 Stunde dauern. Versuche, diese Zeit durch Erhöhung der Temperatur abzukürzen, schlugen fehl. Selbstredend hat diese Beobachtung mit unserem speciellen Verfahren nichts zu thun und bezieht sich auf jedes mit Abscheidung des Kohlenstoffs durch Kupfersulfat operirende Verfahren.

Nach beendeter Umsetzung wird der Kühler *c* auf den Kolben *K* gesetzt und die Capillare *d* mit dem Kühler einerseits, mit dem Gasvolumeter andererseits verbunden. Es muss nun auch ohne Einfetten ein dichter Schluss vorhanden sein. Nun evacuirt man in der früher (S. 233) beschriebenen Weise durch sechsmaliges Senken und Heben des Niveauröhres und schliesst den Hahn des Gasmessrohres. Hierauf lässt man durch *T* und *a* zuerst die oben angegebenen Mengen von Chromsäurelösung, darauf die starke Schwefelsäure und schliesslich zum Nachspülen die schwache Schwefelsäure einfließen; die Säure darf nur in langsamem Strahle

fließen. Nun schliesst man *a*, öffnet den Hahn des Gasmessrohres, stellt das Niveauröhr *D* möglichst niedrig und leitet die Verbrennung des Kohlenstoffs mittelst der Chromsäure durch schwaches Erwärmen ein. Sowie die Reaction zu stürmisch wird, entfernt man die Flamme, setzt sie dann aber wieder unter und erhält den Kolbeninhalt eine ganze Stunde lang im schwachen Sieden. Dabei bewirkt das durch den Kühler fließende Wasser, dass weder Dampf noch Wasser in irgend erheblicher Menge bis in das Gasmessrohr gelangt, wenn auch dieses ein wenig bethaut wird (was immerhin genügt, um das darin enthaltene Gas stets mit Feuchtigkeit gesättigt zu erhalten). Zuletzt entfernt man die Flamme, bringt in *T* 1 oder 2 cc käufliches Wasserstoffsuperoxyd (bei viel Gas im Messrohr weniger, bei wenig Gas mehr  $H_2O_2$ ) und lässt dies durch vorsichtiges Öffnen von *a* ganz langsam nach *K* einlaufen. Die bei Berührung von  $H_2O_2$  und  $CrO_3$  auftretende Sauerstoffentwicklung treibt alle in der Flüssigkeit gelöste  $CO_2$ , deren Menge in Folge des Kochens im Vacuum ohnehin sehr gering sein wird, vollständig aus. Nun lässt man durch *T* und *a* heisses Wasser nach *K* eintreten, bis die Flüssigkeit die ganze Capillare *d* erfüllt und bis zum Hahne des Gasmessrohres vorgedrungen ist, den man nun sofort abschliesst. Man misst nun die gesammte, in dem Messrohr vorhandene Gasmenge, absorbiert die  $CO_2$  durch die Natronlauge in dem beigegebenen Orsatrohr und misst zurück, ganz wie dies in unserer früheren Mittheilung ausführlich beschrieben ist. Sollte die vorhandene Gasmenge bei den mit oberer Kugel versehenen Gasmessröhren nicht ausreichen, um eine Ablesung unterhalb der Kugel zu gestatten, so saugt man (natürlich schon vor Absorption der  $CO_2$ ) etwas kohlenstofffreie Luft in das Gasmessrohr ein. Man öffnet hierzu den oben am Orsatrohr befindlichen Hahn so, dass Luft von aussen in dieses Rohr eintritt, stellt dann den Hahn so, dass das Orsatrohr mit dem Gasmessrohr communicirt und saugt nun eine genügende Menge von Luft in letzteres über. Ob ein solches Einsaugen von Luft überhaupt nöthig ist, muss man natürlich schon vor Absorption der Kohlensäure wissen. Man kann es aber leicht beurtheilen, wenn man nach Übertreiben des Gases und Abschluss des Hahnes am Messrohr das Niveau- und Reductionsrohr vorläufig auf das Niveau im Messrohr einstellt. Stellt sich dann bei den oben angeführten Einwagen von Stahl oder Schmiedeeisen ein Gasvolum von weniger als 130 cc, bei Roheisen von weniger als

140 cc heraus, so muss man zur Sicherheit noch soviel kohlensäurefreie Luft einsaugen, dass obige Grenzen erreicht werden.

Jeder cc auf 0° und 760 mm reducirtes Kohlensäuregas entspricht 0,000536 g Kohlenstoff. Reductionstabellen, wie die von Thörner berechneten, kommen natürlich bei dem Gasvolumeter ganz in Wegfall. Wer aber mit einem Nitrometer arbeitet und demnach Temperatur und Barometerstand beobachtet, wird die Thörner'schen Tabellen sehr nützlich finden.

Es ist nicht zu übersehen, dass die Reagentien selbst etwas aufgelöste CO<sub>2</sub> oder Spuren von organischer Substanz enthalten können. Man sollte deshalb, wie es Thörner vorschreibt, vor dem Gebrauche durch die kochenden Flüssigkeiten einen schwachen Luftstrom durchleiten. Selbst dann aber muss man für genauere Bestimmungen erst noch einen blinden Controlversuch ausführen, welcher in unserem Falle zu einem Abzuge von 0,00107 g C bei jeder Bestimmung führte.

Unser Apparat ist freilich nicht ganz so einfach und billig, auch immerhin etwas zerbrechlicher als die früher beschriebenen. Dagegen gewährt er auch eine den höchsten Ansprüchen genügende Genauigkeit. Unser Verfahren besitzt sicher weniger Fehlerquellen als die langwierigsten der bisher bekannten maass- oder gewichtsanalytischen Methoden und kann als Normalmethode angesehen werden, beansprucht aber dabei nicht mehr Zeit, als die einfachsten früheren Methoden und ist ganz ebenso leicht als dieselben auszuführen.

Folgende Beleganalysen mögen hier Platz finden:

Die in der letzten Spalte stehenden Gewichtsanalysen rühren von Herrn Prof. Treadwell her und sind auf das Genaueste ausgeführt worden.

#### A. Roheisen.

Einwage g	CO <sub>2</sub> cc	Proc. C		Gewichts- analytisch
		nach L. u. M.	Mittel	
0,3704	23,50	3,40	3,37	3,39
0,3737	23,57	3,38		
0,3856	24,00	3,34		

#### B. Flusseisen.

Einwage g	CO <sub>2</sub> cc	Proc. C		Gewichts- analytisch
			Mittel	
3,0950	4,63	0,080	0,081	0,082
3,9824	6,12	0,082		

#### C. Schmiedeeisen.

Einwage g	CO <sub>2</sub> cc	Proc. C		Gewichts- analytisch
			Mittel	
2,9622	0,60	0,011	0,0126	0,0103
3,0615	0,75	0,013		
4,9684	1,30	0,014		

Es sei ferner darauf hingewiesen, dass der Apparat in der hier gezeigten Form sich auch ganz vorzüglich zur Bestimmung von Kohlensäure in wässrigen Lösungen eignet, wozu Brunnenwässer, verdünnte Lösungen von kohlensaurem und doppelt kohlensaurem Natron und beliebige andere Fälle gehören. Die bedeutende Grösse des Kolbens (200 cc) und der darauf angebrachte Kühler machen den Apparat für diese Fälle sehr bequem. Man bringt dafür die zu analysierende Lösung mit ein wenig feinem Aluminium- oder Eisendraht in den Kolben K, evacuirt und lässt dann erst Säure aus T hineinfließen, wobei man, genau wie früher (d. Z. 1891, 234) beschrieben, verfährt. Hierbei wird natürlich die Gesamtkohlensäure bestimmt. So ergab z. B. das hiesige Leitungswasser bei verschiedenen Proben in je 100 cc: 5,1 bis 5,2 cc Kohlensäure = 0,0101 g CO<sub>2</sub> oder 0,101 g Gesamtkohlensäure im Liter. Da nun gleichzeitig durch Titration 0,115 g CaCO<sub>3</sub> gefunden wurde, entsprechend 0,0506 g CO<sub>2</sub>, so ist gerade genug Kohlensäure vorhanden, um Calciumbicarbonat zu bilden.

Es ist endlich wohl kaum nöthig zu bemerken, dass unser Apparat auf alle Fälle anwendbar ist, wo Kohlenstoff in organischen Substanzen durch nasse Verbrennung zu Kohlensäure, sei es mit Chromsäure, sei es auf anderem Wege, bestimmt wird.

### Zerstörung

#### imprägnirter Schwellen durch Eisen.

Von

A. Grittner.

Im Jahre 1890 beobachtete man bei den i. J. 1886 imprägnirten und in die Strecke verlegten Buchenschwellen, dass an der Dexelfläche das Holz verfault war, die Nägel nicht mehr hielten und in Folge dessen die Schwellen ausgewechselt werden mussten.

Zur näheren Prüfung wurden mehrere Schwellen aus dem Bahnkörper herausgenommen und an der Dexelfläche zerschnitten. Das Holz besass im Anfange der Zerstörung eine bläuliche Farbe, welche im weiteren Verlaufe der Zersetzung verschwindet, das Holz verliert die Festigkeit, bis es zuletzt in der Hand zu Pulver zerrieben werden kann. Während aber das Holz, wo es genagelt ist, ganz zerstört war, zeigte es in der Mitte der Schwelle noch gar keine Zer-