

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_2 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 röhren von Herrn Prof. Treadwell her und sind auf das Genaueste ausgeführt worden.

A. Roheisen.

Einwage g	CO_2 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_2 cc	Proc. C			Gewichts- analytisch
		Mittel			
3,0950	4,63	0,080	0,081		0,082
3,9824	6,12	0,082			

C. Schmiedeisen.

Einwage g	CO_2 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 analysirende Lösung mit ein wenig feinem Aluminium- oder Eisendraht in den Kolben *K*, evauirt 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_2 oder 0,101 g Gesamtkohlensäure im Liter. Da nun gleichzeitig durch Titration 0,115 g CaCO_3 gefunden wurde, entsprechend 0,0506 g CO_2 , 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-

störung, es war gesund und fest. Die Zerstörung ging von den Nägeln aus, erstreckte sich in der Längsrichtung der Faser. Die Ausdehnung der schadhaften Stellen war in der Längsrichtung bedeutend grösser, als in der Querrichtung der Faser.

Dieselbe Erscheinung wurde auf der Braunschweiger Bahn i. J. 1851 beobachtet.

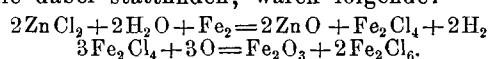
Auf der Braunschweiger Bahn beobachtete man 1851 an Schwellen, die erst $4\frac{1}{2}$ Jahre verlegt waren, sehr viele schadhafte, faule Stellen. Bei näherer Prüfung ergab sich, dass die faulen Stellen von den Bolzen oder Nägeln ausgingen und in der Längsrichtung der Faser sich ausdehnten. Zuerst nimmt das Holz bei dieser Zersetzungerscheinung eine blaugrüne Farbe an, wird dann morsch und verwandelt sich in eine leicht zerbröcklige erdige Masse. In der Richtung quer gegen die Faser beträgt die Ausdehnung der schadhaften Stellen gewöhnlich nur $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{20}$ derjenigen in der Längsrichtung. Buchenschwellen zeigten grössere Schäden als Kiefern- und Eichenschwellen. An nicht präparirten Schwellen, welche unter den gleichen localen Verhältnissen verwendet wurden, konnte dieses von den Bolzen ausgehend nicht beobachtet werden.

Ch. Heinzerling¹⁾ meint, dass diese beobachtete Zersetzung durch saprophytische Pilze, nicht aber durch den Einfluss chemischer Stoffe hervorgerufen wird.

Die Erklärung dieser Erscheinung versuchte ich auf experimentellem Wege zu bewerkstelligen. Nehmen wir eine neutrale Zinkchloridlösung von 1,015 spec. G., wie sie bei uns zum Imprägniren der Buchenschwellen verwendet wird, und geben in diese 2 bis 3 blank geputzte Drahtstifte, so trübt sich die Flüssigkeit in 12 bis 24 Stunden, es scheidet sich ein weisser Niederschlag ab, später werden die Drahtstifte auf der ganzen Fläche rostig. Nach 3 bis 4 Tagen wird der ursprünglich weisse Niederschlag braunroth. Untersucht man diesen Niederschlag, so findet man darin Zink und Eisen; die klare abfiltrirte Lösung gibt mit Rhodan-kalium eine blutrothe Färbung, was den Beweis liefert, dass in der Lösung ein Ferrisalz sich befindet. Lässt man einige Wochen die Drahtstifte in der Flüssigkeit liegen, so kann in der abfiltrirten Lösung durch Überschuss von Ätznatron das Eisen als Eisenoxydhydrat gefällt werden. Nickeldraht, in die verdünnte Zinkchloridlösung gelegt, zeigte keine Veränderung.

Der chemische Vorgang würde auf folgende Weise zu erklären sein: Verdünnte Zinkchloridlösung dissociirt bei Gegenwart von Eisen in Salzsäure und Zinkoxyd. Die entstandene Salzsäure greift das Eisen an, es bildet sich Ferrochlorid und Wasserstoff

wird frei; ersteres zersetzt sich bei Gegenwart von Sauerstoff in Eisenoxyd und in der Lösung bleibt Ferrichlorid. Die Reactionen, die dabei stattfinden, wären folgende:



Diese Erscheinung tritt bei concentrirter Lösung nicht ein; so habe ich in eine concentrirte neutrale Zinkchloridlösung von 1,313 spec. G. schon vor 5 Wochen Drahtstifte gelegt, aber die Lösung ist noch heute klar, die Drahtstifte blank.

Die imprägnirten Schwellen enthalten immer Feuchtigkeit, in deren Gegenwart und bei Berührung mit den Nägeln das Zinkchlorid sich nach obigen Gleichungen zersetzt, das entstandene Eisensalz gibt mit der im Holze enthaltenen Gerbsäure die bläuliche Färbung. Schreitet die Zersetzung weiter, so greift die entstehende Salzsäure im Laufe der Jahre das Holz an, welches die Festigkeit verliert und morsch wird.

Die Bestimmung des Eisengehaltes in denjenigen Buchenschwellen, bei welchen die blaugrüne Farbe schon aufgetreten ist, aber augenscheinlich noch ganz gesund sind, gab auf bei 100° getrocknete Holzsubstanz folgende Mengen Eisen auf Eisenoxyd gerechnet:

0,232 — 0,224 — 0,208 Proc. Eisenoxyd.

Bei zwei Buchenschwellen wurde der Eisengehalt in der Mitte, also 1,25 m vom Ende auch bestimmt, die erhaltenen Zahlen waren auf bei 100° getrocknete Holzsubstanz gerechnet 0,008 und 0,008 Proc. Eisenoxyd.

Es ist daher diese Erscheinung nicht durch saprophytische Pilze hervorgerufen, wie Heinzerling meint, sondern durch die entstehende Salzsäure. Diese Erscheinung entspricht derjenigen, welche man bei mit Eisenvitriol imprägnirten Schwellen beobachtet hat. Hier wird das Eisenvitriol durch Oxydation in ein basisches Salz verwandelt, welches durch die Holzfaser in Eisenoxyd und freie Schwefelsäure zerlegt wird; letztere greift das Holz ebenso an, als die aus Zinkchlorid entstandene Salzsäure.

Über die Beseitigung dieses Übels ist meine Meinung folgende. Es ist zu vermeiden, dass das imprägnirte Holz mit Eisen in Berührung kommt. Dies lässt sich erreichen, wenn man die Dexelfläche stark mit Theer bestreicht und statt der jetzigen Eisennägel verzinkte verwendet. Selbstverständlich kann die Zerstörung auch durch die Unterlagsplatten hervorgerufen werden, es sind daher auch diese zu verzinken, und, um das Holz noch besser zu schützen vor jeder Eisenberührung, sind die Dexelflächen

¹⁾ Conservirung d. Holzes S. 153.

bei jeder Umnagelung der Schienen mit Theer sorgfältig zu bestreichen.

Die geringen Kosten, die durch die Verwendung der verzinkten Nägel und Unterlagsplatten verursacht werden, sind reichlich gedeckt, wenn wir nur den schlechtesten Fall annehmen, dass die Dauer der Buchenschwellen um ein Jahr verlängert wird, was nach Obigem ganz gewiss zu erwarten ist, und ich bin der Ansicht, dass dann die Schwellen ebenso lange halten werden, bis sie in der ganzen Länge durch Fäulniss angegriffen sind.

Budapest, Laboratorium der K. ung. Staats-eisenbahnen.

Über die Bildung saurer Verbindungen im Erdöl.

Von

R. Zaloziecki.

Die Kenntniss der Verbindungen saurer Natur in Erdölen, ihr Charakter, Menge und Bildung entbehrt nicht der Bedeutung in Rücksicht darauf, dass ihre Gegenwart in leichten Ölen sowohl, welche als Leuchtmaterial dienen, als auch in den Schwerölen, welche als Schmiermittel Verwendung finden, auf Metallconstructionen der Lampen im ersten Falle und auf Maschinenbestandtheile (Zapfen, Lager, Kolben u. dgl.) im zweiten von Einfluss ist. Andererseits sind die sauren Körper in Erdölen und ihren wichtigsten Beziehungen wenig studirt, obschon die corrodirenden Eigenschaften der bestraffirten Mineralöle auf Metalle vielfach festgestellt wurden und die Fähigkeit verschiedener Erdölprodukte zur Sauerstoffabsorption That-sache ist, welche auch im Grossen in der Natur sich abspielt und zur Verharzung und Verpechung mancher Erdöle führt. Eine einfache Beobachtung lehrt uns, dass ein grosser Theil der Sauerstoffverbindungen neutral ist und dass nur ein Theil des Gesammtsauerstoffes an der Bildung saurer Körper theilnimmt, welche auch in erster Linie berufen sind, unsere Aufmerksamkeit in Anspruch zu nehmen.

Ich habe erst in allerletzter Zeit die Erdölsäuren zum abermaligen Gegenstande meiner Untersuchungen gemacht und entgegen späterer Ansichten die ursprüngliche Meinung von Hell und Medinger¹⁾ bestätigt, dass der Hauptmasse der sauren Verbindungen

im Erdöle, den sogenannten Erdölsäuren, der Carbonsäurecharakter abgeht. Meine Untersuchungen haben wahrscheinlich gemacht, dass diese Verbindungen Lactoalkohole waren von schwachem, aber ausgeprägt saurem Charakter, welche nicht nur mit Alkalien und alkalischen Erden, sondern auch mit Oxyden der Schwermetalle einbasische Salze bilden²⁾. Im weiteren hat mich die Frage über die Bildung derselben beschäftigt und habe ich zu diesem Zwecke eine Versuchsreihe über die Oxydirbarkeit der Erdöle angestellt, deren Beschreibung und Ergebnisse ich mitzutheilen beabsichtige.

Meine Versuche waren nur indirect, insofern ich die Menge der jeweils unter verschiedenartig geänderten Bedingungen gebildeten sauren Körper acidimetrisch ermittelte und dieselbe in cc $\frac{n}{10}$ Natronlauge zum Ausdruck brachte. Durch eine nachträglich gemachte Beobachtung war ich auch in den Stand gesetzt, zwei Klassen der sauren Verbindungen zu unterscheiden, welche durch das Verhalten gegen die Indicatoren Phenolphthalein und Methylorange sich unterscheiden liessen und deren relative Menge in Folge desseu der Bestimmung zugänglich gemacht wurde. Bei Anwendung von Phenolphthalein wurde die Gesamtheit der sauren Producte gefunden, während mit Methylorange Säuren des Schwefels zum Ausdruck kamen. In der Gesamtsäurezahl sind außer den Fettsäuren der Hauptmasse nach die oben erwähnten Lactoalkohole enthalten, deren Salze gegen Phenolphthalein gleichfalls neutral reagiren und man kann deshalb aus der Differenz der beiden Titrirresultate deren relative Menge bestimmen. Die Ausführung der Versuche nahm ich nach folgender Beschreibung vor:

100 cc des zu untersuchenden Öles wurden mit 20 cc $\frac{n}{10}$ Natronlauge in einem trockenen Scheidetrichter anhalteud und stark durchgeschüttelt; dieses Verfahren wurde noch zweimal nach 10 bis 15 minutlicher Unterbrechung wiederholt. Auf diese Art wurde das Öl bis auf geringe Spuren vollständig neutralisiert, denn wie ich mich nach einer abermaligen Bearbeitung des ausgewaschenen und getrockneten Öles mit frischen Natronmengen überzeugt habe, hat deren Titer beinahe gar nicht gelitten. Nachdem die wässrige Schicht sich vollständig von dem Öl abgesetzt hat, was mitunter lange Zeit in Anspruch nahm, wurde dieselbe durch ein trockenes Filter in ein trockenes Wasser-gläschen filtrirt und vom Filtrate je 5 cc zur Titrirung mit $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure verwendet und

¹⁾ Ber. deutsch. G. 7, 1216 u. 10, 451.

²⁾ Das. 24, 1808; vgl. S. 422 d. Z.