

# Zeitschrift für angewandte Chemie.

1893. Heft 11.

## Über Kohlenstoffbestimmung im Stahl und über eine neue Methode derselben.

Von

Dr. Richard Lorenz.

Die folgende Untersuchung enthält verschiedene Einwände, welche gegen die üblichen Methoden der Kohlenstoffbestimmung erhoben werden können, ferner folgt die Beschreibung einer neuen Methode, der ich den Werth einer Normalmethode zusprechen zu müssen glaube.

Ich werde zunächst die Untersuchung der Chlormethode, der Kupferchloridchlorammoniummethode, der Kupfersulfatmethode und der Chromsäuremethoden besprechen und dann die Beschreibung der neuen Methode geben.

Hierbei zeigt sich die überraschende Thatsache, dass man bei Anwendung der neuen Methode durchwegs wesentlich höhere Zahlen für Kohlenstoff findet, als sonst. Es ist dies umso auffallender, als die üblichen älteren Bestimmungsarten meist recht gut mit einander übereinstimmende Resultate liefern. Trotzdem lassen sich Beobachtungen dafür anführen, dass Kohlenstoffverluste stattfinden müssen. Die neue Methode zur Bestimmung des Kohlenstoffes im Stahl und verwandter Körper ist aber ihrem Wesen nach so einfach und ihrer chemischen Natur nach so klar, dass ein Zweifel, ob ihre Resultate etwa zu hoch lägen, durchaus ausgeschlossen erscheint.

### *Chlormethode. (Methode von Wöhler.)*

E. G. Tosch (Chem. N. 16, 67 und 94) veröffentlichte 1867, gelegentlich einer vergleichenden Untersuchung verschiedener Methoden zur Bestimmung des Kohlenstoffes im Gusseisen, ein Verfahren unter dem Namen „Wöhler's Chlorprocess“, nachdem schon vorher Max Buchner (Bergh. Ztg. 24, 84) für dasselbe eingetreten war und B. Kerl (das.) bemerkt hatte, dass dieses in dem Laboratorium zu Clausthal als das sicherste und am raschesten zum Ziele führende sich bewährt hatte.

Diese Methode wird nach Tosch (vgl. Z. anal. 8, 401) folgendermaassen ausgeführt:

Eine abgewogene Menge Eisen, welche sich in einem Porzellanschiffchen befindet, wird in einem Rohre aus schwer schmelzbarem Glase bei schwacher Rothglühhitze der Einwirkung von Chlorgas ausgesetzt, welches dadurch getrocknet ist, dass man es über Bimssteinstückchen hat streichen lassen, die mit Schwefelsäure getränkt sind. Man setzt die Behandlung fort, bis sich kein Eisenchlorid mehr bildet. Alle Kohle bleibt in dem Schiffchen zurück. Man verbrennt dieselbe im Sauerstoffstrom. Eine Prüfung nach diesem Verfahren lässt sich in zwei Stunden ausführen. Man hat namentlich darauf zu achten, dass das Chlorgas durchaus frei von Feuchtigkeit ist, sonst kann durch Bildung von Kohlenwasserstoffen ein Verlust an Kohle eintreten.

Fresenius (Z. anal. 4, 72), der ebenfalls bereits Eisen im Chlorstrom aufgeschlossen hatte, bemerkt, dass der Chlorstrom nicht nur absolut trocken, sondern auch luft- und salzsäurefrei sein muss<sup>1)</sup>. Gintl (Dingl. 257, 527) gibt endlich an, dass es unerlässlich ist, den Chlorstrom zur Befreiung von Luft über glühende Holzkohlen zu leiten.

Ich habe daher bei der Ausführung von Kohlenstoffbestimmungen im Stahl nach dieser Methode folgende Versuchsanordnung getroffen. Das aus Braunstein, Kochsalz und Schwefelsäure entwickelte Chlorgas wurde zunächst durch Kaliumpermanganatlösung gewaschen, dann durch Schwefelsäure und ganz frisch bereitetes Chlorcalcium getrocknet. Es streicht hierauf durch ein Rohr, das mit vorher im Chlorstrom wohl ausgeglühter Holzkohle gefüllt ist und sich in einem Verbrennungs-Ofen befindet. Es wird nun abermals durch Kaliumpermanganat, Schwefelsäure und Chlorcalcium geleitet und dient nunmehr zum Aufschliessen des in einem Porzellanschiffchen befindlichen Stahles. Der Stahl wird in Form von Bohrspähnen angewandt. Das Schiffchen befindet sich in einem Rohre aus schwer schmelzbarem Glase, das mittels eines Sandmeyer'schen Brenners erhitzt wird.

Eine unzweifelhafte Schwierigkeit bereitet das vorderste Ende des Apparates, da das Rohr sich durch die grossen Quan-

<sup>1)</sup> Es ist zu bemerken, dass diese Angabe im Widerspruch steht mit der von Caron (C. r. 51, 938) angegebenen sogenannten H. St. Claire-Deville'schen Methode, bei welcher die Blosslegung des Kohlenstoffes direct durch getrocknete gasförmige Salzsäure bei Rothglühhitze vorgenommen wird.

titäten von sublimirtem Eisenchlorid leicht verstopft. Ganz zweckentsprechend ist es, das gerade Rohr vorn einfach offen zu lassen. Es ist dann nur die Vorsichtsmaassregel zu gebrauchen, das Schiffchen nicht zu nahe an das Ende des Rohres zu bringen, und die Operation so zu leiten, dass keine Luft nach rückwärts eindringen kann.

Die Kohle, welche im Chlorstromen zurückbleibt, ist sehr fein vertheilt, amorph und von schön samtschwarzer Farbe. Man schiebt das Schiffchen in ein mit Kupferoxyd beschicktes offenes Verbrennungsrohr und verbrennt im Sauerstoffstromen. Die Kohle entzündet sich und verglimmt unter Wärme und Lichtentwicklung, ohne — bei bloß aus Eisen bestehenden Stahlsorten — einen Rückstand zu hinterlassen. Die folgenden Analysen wurden auf diese Weise erhalten:

#### Stahlsorte A.

- 1) 4,8619 g ergaben 2 Stunden lang im Chlorstromen aufgeschlossen: 0,0898 g  $\text{CO}_2$  . . . 0,50 Proc. C

Die Schiffchen waren nach dem Verbrennen im Sauerstoffstromen nicht leer, sie enthielten eine grauschwarze, theilweise krystallisirte Masse von Eisenoxyd. Die Aufschliessung im Chlorstromen war also nicht vollständig gewesen.

- 2) 4,5831 g wurden so lange im Chlorstromen aufgeschlossen, bis keine Entwicklung von Eisenchlorid mehr wahrzunehmen war — Dauer 4½ Stunden — und ergaben 0,0959 g  $\text{CO}_2$  . . . . . 0,57 Proc. C

Die beiden Schiffchen, in welchen die Substanz vertheilt war, waren nach der Verbrennung leer. Die Substanz war also vollkommen aufgeschlossen gewesen.

Der Grund, warum die erste Analyse früher abgebrochen wurde, war, dass das Schiffchen, welches dem Chlorstromen entgegen stand, und von diesem wieder der demselben zugewandte Theil bereits eine sehr weitgehende Veränderung durch das Chlor erkennen liessen. Dieselbe Erscheinung trat nun bei dieser Analyse in erhöhtem Grade auf; es hatte den Anschein, als ob der bereits ausgeschiedene Kohlenstoff unter dem weiteren Einflusse des Chlores wieder verschwände, während die dem Chlorstromen abgewandten Theile der Schiffchen noch in voller Eisenchloridentwicklung begriffen waren.

Diese Beobachtung legte den Verdacht nahe, dass der in dem Eisen vorhandene Kohlenstoff sich mit Chlor vereinigen könnte, und dass man daher bei noch längerem Glühen im Chlorstromen eine Abnahme des procentischen Gehaltes an Kohlenstoff finden würde. Dies ist in der That der Fall:

2,5081 g wurden in einem Schiffchen ( $\alpha$ ) und 2,0436 g in einem zweiten ( $\beta$ ) so im Chlorstromen aufgeschlossen, dass  $\beta$  demselben ab-

gewandt stand. Nach siebenstündiger Behandlung mit Chlor war das dem Chlorstromen zugewandte Schiffchen ( $\alpha$ ) fast leer geworden, während in dem andern ( $\beta$ ) sich etwas mehr Kohlenstoff befand. Der Inhalt beider Schiffchen wurde gesondert verbrannt.

- 3)  $\beta$  ergab 0,0298 g  $\text{CO}_2$  . . . . . 0,39 Proc. C.
- 4)  $\alpha$  ergab 0,0102 g  $\text{CO}_2$  . . . . . 0,11

Aus diesen Analysen ergibt sich, dass der Kohlenstoff in dem Maasse abnimmt, je länger man die Substanz im Chlorstromen behandelt; andererseits findet man aber ebenfalls zu wenig Kohlenstoff, wenn zu kurz aufgeschlossen wird. Man ist also bei dieser Methode darauf angewiesen, den Moment abzufassen, wann die Sublimation des Eisenchlorides beendet ist. Eine zweite, mit einer anderen Stahlsorte angestellte Versuchsreihe ergab ein ähnliches Verhalten.

#### Stahlsorte B.

- 5) 4,9912 g ergaben nicht ganz bis zum Ende der Eisenchloridsublimation im Chlorstromen behandelt 0,0570 g  $\text{CO}_2$  . . . . . 0,31 Proc. C.

Im Schiffchen befand sich nach der Verbrennung wieder jener grauschwarze Rückstand von unvollkommen verbranntem Kohlenstoff-eisen.

- 6) 5,8968 g ergaben genau bis zur Beendigung der Sublimation — 1½ Stunden — im Chlorstromen aufgeschlossen 0,1359 g  $\text{CO}_2$  0,63 Proc. C.

Der Rückstand im Schiffchen war samtschwarz und verbrannte ohne Asche.

- 7) 3,9600 g ergaben etwas über die Eisenchloridentwicklung hinaus im Chlorstromen behandelt 0,0858 g  $\text{CO}_2$  . . . . . 0,59 Proc. C.

- 8) 7,2018 g ergaben, wie die vorige Analyse — 2 Stunden lang — im Chlorstromen behandelt 0,1559 g  $\text{CO}_2$  . . . . . 0,59 Proc. C.

- 9) 7,4407 g ergaben 5 Stunden lang im Chlorstromen erhitzt: 0,1578 g  $\text{CO}_2$  . . 0,57 Proc. C.

- 10) 6,9065 g ergaben ebenso 0,1334 g  $\text{CO}_2$  . . . . . 0,52 Proc. C.

- 11) 4,5806 g ergaben 15 Stunden lang im Chlorstromen erhitzt: 0,0822 g  $\text{CO}_2$  . . 0,48 Proc. C.

Nach diesen Versuchen ist der richtige Gehalt an Kohlenstoff in einem Stahle bei Anwendung der Chlormethode nur in einem Momente der ganzen Operation aufzufinden, nämlich dann, wenn die Sublimation des Eisenchlorides soeben beendet ist. Man erhält einen Maximalwerth, während alle übrigen Werthe, bei früherer oder späterer Unterbrechung des Chlorstromes kleiner als dieser ausfallen.

Ist nun eine so starke Abhängigkeit der Resultate von dem Momente der Unterbrechung einer analytischen Operation an sich keine Empfehlung für die Exactheit einer Methode, so ist in diesem Falle noch besonders zu bedenken, dass auch der erhaltene Maximalwerth die wahre in dem Stahle vorhandene Kohlenstoff-

menge nur unter der Voraussetzung angibt, dass nicht schon während der Sublimation des Eisenchlorides Kohlenstoff verflüchtigt wird.

Es ist nun aber bekannt, dass, wie immer man auf wässrigem Wege Stahl aufschliesst, stets zunächst hochprocentrische Eisencarburete sich abscheiden. Diese Thatsache tritt besonders bei der Methode von Weyl (Pogg. Ann. 114, 507) hervor, bei welcher das Eisen, unter Beihilfe eines galvanischen Stromes — indem es als + Pol desselben dient — in wässriger Salzsäure, d. h. durch Chlor im statu nascendi aufgeschlossen wird. Man erhält hierbei immer Eisencarburete, niemals eisenfreien Kohlenstoff, wie schon — von Anderen abgesehen — Weyl selbst angegeben hat. Es ist sehr wahrscheinlich, dass auf trockenem Wege der Stahl bei Behandlung mit Chlor ebenfalls zunächst in Eisenchlorid und Eisencarburet gespalten wird. Unterbricht man hierbei die Operation und verbrennt im Sauerstoffstrome, so erhält man jene grauschwarzen, eisenoxydhaltigen Massen, deren Kohlenstoffgehalt nicht vollständig verbrannt ist, da ja Eisencarburet im Verbrennungsofen bekanntlich niemals vollständig oxydirt wird.

Bei weiterer Behandlung im Chlorstrome wird das Eisencarburet zersetzt. Man erhält dann eine eisenfreie Kohle, welche ohne Rückstand verbrennt. Da nun von dieser Kohle nachgewiesen ist, dass sie bei weiterem Glühen im Chlor mit diesem Gase flüchtig ist, so ist anzunehmen, dass auch schon während der Zersetzung des Eisencarburetes (bei welcher sich der Kohlenstoff in statu nascendi befindet) bereits ein Theil desselben verloren gehen muss.

Aus dem weiteren Verlaufe dieser Untersuchung geht hervor, dass in der That auch die hohen Zahlen, welche ich nach der Chlormethode erhielt, zu klein sind.

#### *Methode von Berzelius und ihre Entwicklung.*

Die Methode, welche Berzelius (Berz. Jahrb. 1840, 281) zur Bestimmung des Kohlenstoffes im Eisen und Stahl angab, ist wesentlich folgende:

Das zu analysirende Eisenstück wird in geeigneter Form mit einer vollkommen neutralen Lösung von Kupferchlorid übergossen, und es findet hierbei, besonders wenn Erwärmung vermieden wird, keine Gasentwicklung statt. Das Eisen wird gegen Kupfer ausgetauscht, Kohlenstoff wird frei und als solcher abgeschieden. Wenn die Farbe der Flüssigkeit ausweist, dass beinahe alles Kupfer ausgefällt ist, wird die Kupferlösung erneuert, oder krystallisirtes Kupferchlorid zugesetzt. Wenn dann auch in gelinder Wärme kein Kupfer mehr ausfällt, lässt man das Gemisch noch 24 Stun-

den stehen, um sicher zu sein, dass alles Eisen gelöst ist. Man filtrirt nun ab, wäscht aus und bestimmt den Kohlenstoff durch Verbrennung als Kohlensäure.

Ullgren gab 1862 (Ann. 124, 59) eine vollständige Abänderung dieses Verfahrens. Er bediente sich zur Verbrennung des Kohlenstoffes der durch die Gebr. Rogers 1848 bereits bekannt gewordenen Thatsache, dass Kohlenstoff in einem Gemenge von Chromsäure und Schwefelsäure vollständig zu Kohlensäure oxydirt wird. Bruner (Pogg. Ann. 95, 379) hatte bereits dies als Ersatz für die Elementaranalyse und für den vorliegenden Zweck vorgeschlagen. Zur Freilegung des Kohlenstoffes verwendet Ullgren Kupfersulfatlösung<sup>2)</sup>.

Was die Anwendung des Kupferchlorids als Aufschliessungsmittel angeht, so erwies sich dieselbe bald als unzweckmässig.

Hahn (Ann. 129, 57) behauptete, dass zwischen dem aus der Lösung sich abscheidenden Kupfer und dem ungelösten Eisen sich wahrscheinlich ein galvanischer Strom bildet, der eine weitere Zersetzung des Eisens bewirkt und so eine Gasentwicklung hervorruft, die bei einer grösseren Menge Bohrspähne und in der Wärme bedeutend genug ist, um angezündet werden zu können. Die Analyse des erhaltenen Gases zeigte, dass demselben Kohlenwasserstoffe beigemengt sind. Dieser Mittheilung gegenüber erwidert jedoch M. Buchner (Bergh. Ztg. 24, 84), dass bei Anwendung von wirklich neutralem Kupferchlorid die Gasentwicklung eine so geringe ist, dass ein analytischer Fehler hierdurch nicht entstehen kann.

Eine andere Schwierigkeit der Kupferchloridmethode besteht darin, dass eine Abscheidung von Kupferchlorür unvermeidlich ist. Um diesen Übelstand zu umgehen, verwenden daher Richter (bei Creath) und C. H. Piesse (Chem. N. 28, 198) zur Aufschliessung ein neutrales Doppelsalz von Kupferchlorid mit Chlorkalium oder Chlornatrium, wodurch alles Kupferchlorür in Lösung erhalten wird, während Fedorow (Z. f. Chem. 5, 16) und Kern (Chem. N. 35, 77) zu demselben Zwecke Kupfersulfat, das mit seiner äquivalenten Menge Kochsalz versetzt ist, in Vorschlag bringen. Makintosh (Dingl. 246, 240), der mit Kupferchloridlösung aufschliesst, löst zur Entfernung des Chlorürs in Salzsäure.

Alle diese Vorschläge ersetzte endlich Creath (das. 225, 369) dadurch, dass er zur Aufschliessung der Spähne das neutrale

<sup>2)</sup> Beide Methoden sind so vielfach verändert und combinirt worden, dass eine gemeinschaftliche Besprechung derselben nothwendig ist.

Doppelsalz von Kupferchlorid mit Chlorammonium verwendete.

Auch in dem zweiten Theile der Methode wurden Änderungen vorgeschlagen. So versuchte man, anstatt den Kohlenstoffrückstand mit Kupferoxyd mit Chromsäure und Schwefelsäure zu verbrennen. Schon Hermann (J. chem. Soc. 23, 375) bespricht dies Verfahren, während Creath selbst und Klein (Z. anal. 18, 76) dasselbe in Anwendung bringen.

Ganz ähnliche Veränderungen erlitt die ursprünglich von Ullgren angegebene Methode — Aufschliessen mit Kupfersulfat, Verbrennen mit Chromsäure und Schwefelsäure. Während Elliot (J. chem. Soc. 22, 182) diese Methode ebenso ausführt wie Ullgren und blos vor dem Oxydiren mit Kupferchloridlösung behandelt, um das ausgeschiedene Kupfer zu entfernen, verbrennt Parry (Chem. N. 25, 301) den mit Kupfersulfat erhaltenen Rückstand im Kupferoxydrohr.

Ähnlich verfährt Langley (Am. Chem. 6, 87), nur hält er es für nothwendig, den Rückstand im Porzellanrohr bei hoher Temperatur im Sauerstoffströme zu verbrennen. Packer (Chem. N. 28, 282) löst in Kupfersulfat, entfernt das Kupfer durch Behandlung mit Kupferchloridlösung und Salzsäure und verbrennt schliesslich mit Chromsäure und Schwefelsäure.

Diesen Methoden liegen also die folgenden Operationen zu Grunde:

1. Das Aufschliessen der Stahl- oder Eisenprobe.

Das Aufschliessen der Probe kann durch Kupfersulfatlösung oder durch Kupferchloridchlorammoniumlösung geschehen, andere Lösungsmittel sind wohl kaum in Gebrauch.

2. Oxydation der erhaltenen Kohle zu Kohlensäure.

Dies kann durch Verbrennen nach Art einer Elementaranalyse mit Kupferoxyd geschehen, oder aber durch das von Brunner vorgeschlagene Gemisch von Chromsäure und Schwefelsäure.

3. Als dritte würde endlich die Operation des Auffangens und der quantitativen Bestimmung der erhaltenen Kohlensäure hinzukommen. Ich habe auf Arbeiten, welche nur diesen Punkt betreffen, keine Rücksicht genommen. Man kann die erhaltene Kohlensäure wägen oder messen, für die wissenschaftliche Feststellung, ob eine Methode richtige Werthe liefert oder nicht, ist es gleichgültig, ob man wägt oder misst, wenn eines von beiden nur mit der nöthigen Sorgfalt geschieht.

Für die Werthschätzung der Methode von Berzelius und Ullgren ist Punkt 1,

die Aufschliessung der Probe, der wichtigste. Schon die Oxydation des erhaltenen Kohlenstoffes ist eigentlich eine mehr technische als wissenschaftliche Frage. Wenn man voraussetzt, dass die Aufschliessung eine durchaus vollkommene ist, dann ist es einerlei, wie der Kohlenstoff in Kohlensäure übergeführt wird. Bei der Untersuchung habe ich daher zunächst mein Augenmerk den Vorgängen bei der Aufschliessung von Stahlsorten

a) durch Kupferchloridchlorammoniumlösung,

b) durch Kupfersulfatlösung zugewandt.

Da es weder auf Bequemlichkeit noch Geschwindigkeit ankam, wurden die Rückstände stets im Verbrennungsrohr nach Art der organischen Elementaranalyse oxydirt, da dies für den Chemiker die sicherste Weise ist, den Kohlenstoff zu ermitteln.

#### Aufschliessung

##### durch Kupferchloridchlorammoniumlösung.

Man bereitet eine Auflösung von 340 g krystallisiertem Kupferchlorid ( $= 2 \text{ Mol. Cu Cl}_2 \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ ) und 214 g Salmiak ( $= 4 \text{ Mol. NH}_4\text{Cl}$ ) in 1850 cc Wasser. Von dieser Lösung verwendet man auf je 1 g des zu untersuchenden Eisens 20 bis 25 cc.

Das Eisen oder der Stahl wird in Form von Bohrspähnen angewandt, die sich in einem Becherglase befinden. Die Reaction beginnt sehr rasch. Das Kupfer scheidet sich in schön krystallisiertem Zustande aus. Ist die Kupferlösung neutral gewesen, so bildet sich stets etwas Eisenoxyd, das sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit und im Becherglase auf dem Boden ansammelt. Man entfernt dies leicht vor dem Abfiltriren durch Hinzufügen einiger Tropfen conc. Salzsäure, die keine Gasentwicklung hervorrufen. Die Trennung des ausgeschiedenen Kohlenstoffes und des Kupfers von der Lösung erfolgt durch Absaugen auf einem mit einer Asbestschicht versehenen Trichter<sup>1)</sup>. Man wäscht zunächst mit Salzsäure, da Wasser einen Niederschlag von Kupferchlorür veranlasst, entfernt dann die Säure durch Waschen mit Wasser, bis alles Chlor ausgewaschen ist, und spült endlich nach dem Vorschlage von Klein (a. a. O.) mit Alkohol und Äther nach. Der Trichterinhalt wird getrocknet und zur Bestimmung der Kohlensäure einer Elementaranalyse unterworfen.

Es wurden zunächst einige Orientierungsversuche nach dieser Methode unternommen.

<sup>1)</sup> Fresenius, Quant. Anal. II, 415. Anm.

# Stahlsorte A.

Aufschliessung wie angegeben. Kohle nach dem Trocknen mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt. Die Kohlensäure nach dem Trocknen durch  $H_2SO_4$  im Natronkalkrohr wie bei der organischen Elementaranalyse bestimmt.

- 12) 1,8846 g ergaben 0,0383 g  $CO_2$  = 0,55 Proc. C.  
13) 3,0906 g ergaben 0,0617 g  $CO_2$  = 0,54 - -

Diese beiden Analysen stimmen vollkommen mit dem bei demselben Stahle nach der Chlormethode erhaltenen (Maximal-) Werth überein. Die Substanz war 24 Stunden mit der Kupferlösung stehen gelassen.

- 14) 2,0636 g ergaben 0,0319 g  $CO_2$  = 0,42 Proc. C.

Die Substanz war blos mit 25 cc Lösung versetzt gewesen, das Resultat fällt also zu niedrig aus.

- 15) 2,1166 g ergaben 0,0459 g  $CO_2$  = 0,59 Proc. C.

Die Substanz war mit der berechneten Menge Kupferlösung versetzt worden, stand aber länger damit in Berührung. Etwa  $1\frac{1}{2}$  Tage.

- 16) 2,8857 g ergaben 0,0720 g  $CO_2$  = 0,68 Proc. C.

- 17) 2,6994 g - 0,0698 g  $CO_2$  = 0,70 - -

- 18) 1,9280 g - 0,0471 g  $CO_2$  = 0,67 - -

- 19) 6,5624 g - 0,1664 g  $CO_2$  = 0,69 - -

Die Substanz war bei diesen Analysen mit der berechneten Menge Kupferlösung versetzt worden und hatte 3 Tage lang mit derselben in Berührung gestanden.

Es hatte nach diesen Vorversuchen den Anschein, als ob die Länge des Aufschliessens Einfluss auf das Resultat hätte, da bei denjenigen Proben, welche länger gestanden hatten oder etwas erwärmt worden waren, höhere Werthe erhalten wurden. Man hat in der That bei der Kupferchloridmethode gar kein Criterium, wann das Aufschliessen eigentlich beendet ist. Die Reaction zwischen der Kupferlösung und dem Stahle erfolgt anfangs äusserst schnell. Schon 15 bis 30 Minuten nach der Übergiessung ist fast alles Kupfer ausgeschieden, und es sind dann Eisentheilchen in dem Niederschlage auch mit der Loupe nicht mehr erkennbar. Trotzdem scheint die Aufschliessung nach dieser Zeit noch nicht beendet zu sein.

Dementsprechend weichen die Angaben über die Länge des Aufschliessens in der Literatur beträchtlich von einander ab. So erwähnt Schnitzler (Z. anal. 4, 211), dass der Auflösungsprocess — bei Anwendung von reiner Kupferchloridlösung — bei Stahl tagelang dauert, wenn die Lösung concentrirt ist, desgleichen, wenn sie verdünnt ist. Wenn sich das Kupfer krystallinisch abscheidet, geht sie rascher von Statten, aber ist auch dann erst gewöhnlich in 1 bis 2 Tagen beendet. Die Auflösung in Kupferchlorid - Chlornatrium soll nach Piesse (a. a. O.) in 2 bis 3 Stunden beendet sein, was auch Kern bestätigt. Bei Anwesenheit von bemerkenswerthen Quanti-

täten von Mangan dauert es jedoch 6 bis 8 Tage, bei Ferromangan 10 Tage nach demselben. Creath hingegen wirft diesem Process grosse Langsamkeit unter allen Umständen vor, behauptet aber, die Reaction in der Kupferchloridchlorammoniumlösung sei schon in 15 Minuten vollendet. Schon Klein widerspricht dieser Angabe. Roh-eisensorten, welche den Kohlenstoff vorzugsweise als Graphit enthalten, erfordern zu ihrer Aufschliessung einige Stunden, während sie bei Eisen mit chemisch gebundenem Kohlenstoff noch länger dauert. Nach Jüptner (Chem. Centr. 1883, 778) erfordert das Auflösen der Stahlpähne in Kupferchloridchlorammoniumlösung 10 bis 12 Stunden.

Es war somit für die Kenntniss der Methode von Berzelius wichtig, Klarheit über den Einfluss der Aufschliessungszeit zu schaffen. Zu diesem Zwecke wurde mit der Stahlprobe eine systematische Serienanalyse, und zwar in folgender Weise unternommen:

## Stahl A.

Eine Reihe von Bechergläsern wurde mit möglichst gleichen Gewichten Substanz angesetzt, dieselbe zu gleicher Zeit mit der berechneten Menge Kupferchloridchlorammoniumlösung übergossen und nun stehen gelassen. Es wurde in bestimmten Zeiträumen wie gewöhnlich abfiltrirt, gewaschen, getrocknet und der Rückstand im offenen Rohre mit vorgelegtem Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt.

Es ergaben sich folgende Resultate:

Menge	Aufgeschlossenen	
20)	2,3155 g 12 St.	0,0404 g $CO_2$ = 0,47 Proc. C
21)	2,1761 g 24 St.	0,0423 g $CO_2$ = 0,53 - -
22)	2,1790 g 24 St.	0,0428 g $CO_2$ = 0,54 - -
23)	2,3607 g 3 · 24 St.	0,0543 g $CO_2$ = 0,63 - -
24)	2,7374 g 4 · 24 St.	0,0543 g $CO_2$ = 0,54 - -
25)	3,0057 g 4 · 24 St.	0,0602 g $CO_2$ = 0,55 - -
26)	2,1203 g 6 · 24 St.	0,0411 g $CO_2$ = 0,53 - -

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass in der That die Resultate von der Zeit abhängen, während welcher die Probe mit der Kupferchloridchlorammoniumlösung in Berührung ist. Die Zahlen nehmen anfangs zu, erreichen einen Maximalwerth und fallen dann wieder. Bei Analyse 20) wurde entschieden zu wenig gefunden. Die Aufschliessung ist also bei diesem Stahle unterhalb 24 Stunden nicht zu erreichen. Nach 3 tägiger Behandlung zeigt sich gerade wie bei den vorläufigen Versuchen das hohe Resultat, während die übrigen Zahlen mit den nach der Chlormethode bei derselben Stahlsorte erhaltenen Zahlen übereinstimmen.

Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die erhaltenen Resultate:

Stahl A.  
*Berzelius-Creath.*

Mit der berechneten Menge von Kupferchloridchlorammoniumlösung versetzt, nach Verlauf von:

12	24	36	72	96	144
0,47	0,53	—	0,63	0,54	0,53
—	0,54	—	—	0,55	—
—	0,55	0,59	0,68 <sup>4)</sup>	—	—
—	0,54	—	0,70	—	—
—	—	—	0,67	—	—
—	—	—	0,69	—	—

*Chlormethode.*

Maximum: 0,57.

Ehe aus dieser Zahlenreihe ein Schluss gezogen wird, ist es nothwendig, sich zu vergewissern, ob ein derartiges Schwanken der Resultate auch bei anderen Stahlsorten stattfindet. Es wurde daher mit dem Stahle B ebenfalls ein Serienversuch unternommen:

Serienversuch Stahl B.

Versuch ganz wie der vorige ausgeführt. Rückstände mit Kupferoxyd verbrannt.

Probemenge	Lösung	Stunden	g CO <sub>2</sub>	Proc. C
27) 4,6224 g	115 cc	16	0,1130	0,66
28) 4,1798 g	105 cc	16	0,1008	0,65
29) 4,6420 g	115 cc	40	0,1252	0,73
30) 4,5470 g	115 cc	40	0,1186	0,71
31) 4,6205 g	115 cc	64	0,1222	0,72
32) 4,3712 g	110 cc	64	0,1165	0,72
33) 4,3221 g	110 cc	64	0,1138	0,72
34) 4,6512 g	115 cc	88	0,1236	0,72
35) 4,3492 g	110 cc	88	0,1130	0,71
36) 4,5756 g	115 cc	112	0,1265	0,75
37) 4,5566 g	115 cc	112	0,1210	0,72
38) 3,9817 g	100 cc	112	0,1062	0,73
39) 4,3021 g	100 cc	136	0,1173	0,74
40) 4,7623 g	120 cc	136	0,1233	0,71
41) 4,4927 g	115 cc	160	0,1199	0,72
42) 4,1866 g	105 cc	160	0,1097	0,71
43) 4,3836 g	110 cc	184	0,1131	0,70
44) 4,3065 g	110 cc	184	0,1108	0,70
45) 4,5160 g	115 cc	208	0,1134	0,68
46) 4,4948 g	115 cc	208	0,1144	0,69
47) 4,6470 g	115 cc	208	0,1178	0,69
48) 4,3878 g	110 cc	256	0,1120	0,70
49) 4,6436 g	115 cc	256	0,1205	0,70

Es finden dieselben Erscheinungen, wie bei den vorherbesprochenen Analysen statt. Wiederum zeigt sich eine Abhängigkeit der Resultate von der Aufschliessungszeit, ein Aufsteigen und Abfallen derselben. In dem Maximum zeigt sich ein Schwanken der Zahlen, eine Unsicherheit, die bei allen anderen Analysen nicht vorhanden war. Das Maximum selbst tritt erst nach beträchtlich längerer Zeit als bei der vorigen Stahlprobe ein. Der Stahl B wird also von der Kupferlösung schwerer angegriffen. Die nach 24 Stunden erhaltenen Resultate stimmen, wie bei der Probe A, mit den nach der Chlormethode erhaltenen überein.

<sup>4)</sup> Die Aufschliessungszeit dieser Analysen ist leider nicht genau notirt worden, sie kann etwas mehr oder etwas weniger als 72 Stunden betragen haben.

Folgende Annahmen können das eigenthümliche Verhalten von Stahl zu Kupferchloridchlorammoniumlösung erklären.

1. Nimmt man an, die nach 24 stündigem Aufschliessen erhaltenen Kohlenstoffwerthe seien richtig, dann müsste die Ursache der Erhöhung der Zahlen in einer Verunreinigung des ausgeschiedenen Kohlenstoffes durch Chlor gesucht werden, welches vielleicht nicht völlig ausgewaschen werden kann, und bei der Verbrennung das Gewicht der CO<sub>2</sub> erhöht. Das spätere Wiederherabsinken der Zahlen müsste dann seinen Grund darin haben, dass das Chlor dem Kohlenstoffe allmählich wieder entzogen wird.

2. Die andere Möglichkeit der Erklärung ist, die hohen Zahlen als die richtigen anzusehen und die kleineren Zahlen, welche bei kürzerer Dauer der Einwirkung der Kupferchloridchlorammoniumlösung gefunden werden, auf noch nicht vollendete Aufschliessung der Stahlprobe zu schieben. Es würde sich in diesem Falle noch unaufgeschlossenes Kohlenstoffeisen in den abfiltrirten Rückständen befinden, welches bei der Verbrennung nicht völlig oxydirt wird. Die vollkommene Aufschliessung würde erst nach langer Zeit erfolgt sein, das Wiederabfallen der Zahlen müsste durch eine vor sich gehende Auflösung der kohlenstoffhaltigen Masse in der Kupferlösung erklärt werden.

Dass nicht etwa Zufälligkeiten das Auftreten höherer Zahlen verursachen, wurde durch die Ausführung einer blinden Verbrennung erwiesen. Durch ein mit Glaswolle und Asbest vorgerichtetes Filterchen wurde die gewöhnlich angewandte Menge Kupferchloridchlorammoniumlösung filtrirt, das Filter mit Salzsäure, Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, hierauf getrocknet und wie immer im Kupferoxydrohr verbrannt. Die beiden Natronkalkröhrchen bleiben ihrem Gewichte nach unverändert.

Fernere Proben, welche mit dem angewandten festen Kupferchlorid angestellt worden waren, unter anderen eine unter besonderen Vorsichtsmaassregeln ausgeführte Elementaranalyse dieses Körpers erwiesen ihn als frei von organischen Substanzen.

In der Literatur findet sich die oft wiederkehrende Behauptung, dass die Kupferchloridchlorammoniummethode häufig zu hohe Resultate erzielt. Ullgren führt sogar als ausdrücklichen Vorzug des Aufschliessens mit Kupfersulfat an, dass hierbei die Resultate niedriger ausfallen, als beim Aufschliessen mit Kupferchlorid! Ein Beweiss, dass die Resultate wirklich zu hoch sind, ist nirgendwo zu finden.

Man kann sich leicht davon überzeugen, dass die ausgeschiedene Kohle, nach längerer Einwirkung der Lösung chlorhaltig ist. Eine 112 Stunden mit der Kupferlösung in Berührung gewesene Probe, wurde zu diesem Zwecke, wie gewöhnlich mit Kupferoxyd verbrannt, die gebildeten Gase aber durch Silbernitratlösung geleitet. In der Silberlösung entstand ein Niederschlag von AgCl.

Hermann hat übrigens schon nachgewiesen, dass die nach der Methode von Elliot (Aufschliessen mit  $\text{CuSO}_4$ , dann digeriren mit  $\text{CuCl}_2$  Leg.) erhaltenen Rückstände chlorhaltig sind. Auch Klein erwähnt, dass die Rückstände, welche man nach der Methode von Creata erhält, erst chlorfrei gewaschen werden müssten, ohne aber auf dieses Factum näher einzugehen.

Dieselben Beobachtungen machten Koninck<sup>5)</sup> und Blum (Z. anal. 28, 450).

Die Rückstände enthalten übrigens nicht bloß Chlor, sondern auch Wasserstoff und vielleicht auch Sauerstoff, sie geben bei höherer Temperatur Producte der trockenen Destillation. Berzelius hat bereits auf

Die folgenden Versuche sind ausgeführt unter Berücksichtigung des Chlorgehaltes bei der Bestimmung des ausgeschiedenen Kohlenstoffes als Kohlensäure; sie sind ebenfalls mit Stahl B unternommen, um die Resultate vergleichen zu können.

#### Serienversuch Stahl B.

Das Ansetzen und Aufschliessen der Proben geschah wie gewöhnlich, die Verbrennung der Rückstände wurde jedoch im offenen, mit Bleichromat beschickten Verbrennungsrohre vorgenommen.

Es ergaben sich folgende Resultate:

	Probe	Ang. Lösung	Zeitdauer	g $\text{CO}_2$	Proc. C
50)	4,7037 g	125 cc	35 Min.	0,1092	0,63
51)	3,9069 g	100 cc	7 St.	0,1010	0,70
52)	4,3508 g	110 cc	16 St.	0,1109	0,69
53)	5,1466 g	135 cc	16 St.	0,1249	0,66
54)	5,3270 g	135 cc	64 St.	0,1374	0,70
55)	4,7438 g	120 cc	64 St.	0,1218	0,70
56)	4,3697 g	110 cc	112 St.	0,1157	0,72
57)	4,2883 g	110 cc	112 St.	0,1137	0,72
58)	4,8770 g	125 cc	136 St.	0,1241	0,69
59)	4,2950 g	110 cc	160 St.	0,1102	0,69
60)	4,3670 g	110 cc	256 St.	0,1128	0,70

Ich stelle nunmehr diese Serie mit allen anderen Versuchen über den Stahl B in eine Tabelle zusammen:

#### Stahl B.

Berzelius.

Mit der berechneten Menge Kupferchloridchlorammoniumlösung nach Verlauf von:

	Minuten					Stunden						
	35	7	16	40	64	88	112	136	160	184	208	256
Kupferoxydserie.	—	—	0,66	—	0,72	0,72	0,75	0,74	0,72	0,70	0,68	0,70
	—	—	0,65	0,71	0,72	0,71	0,72	0,71	0,71	0,70	0,69	0,70
	—	—	—	—	0,72	—	0,73	—	—	—	0,69	—
Bleichromatserie.	0,63	0,70	0,69	—	0,70	—	0,72	0,69	0,69	—	—	0,70
	—	—	0,66	—	0,70	—	0,72	—	—	—	—	—

#### Chlormethode.

Maximum 0,63.

dies Verhalten hingewiesen; auch fand Zamboudsky (Bull. soc. ch. 41, 428) die beim Aufschliessen mit Sublimatlösung (an Stelle von Kupferchlorid) erhaltenen Rückstände — Methode von Boussingault — stark, bis zu 35 Proc., wasserstoff- und sauerstoffhaltig.

Sonach steht nach den Angaben der Literatur sowohl, als durch eigene Beobachtung fest, dass beim Aufschliessen von Stahl durch Kupferchloridchlorammoniumlösung, namentlich bei längerer Dauer der Einwirkung, sich gechlorte Kohlenstoffhydrate bilden, nicht aber reiner Kohlenstoff ausgeschieden wird. Man könnte in dem Chlorgehalte der Substanz den Grund der besprochenen Erhöhung der Werthe suchen.

<sup>5)</sup> Z. anal. 27,463. Koninck schlägt vor, zur Verhinderung der Bildung von Chromoxychlorid dem Gemenge von Chromsäure und Schwefelsäure Silbersulfat zuzusetzen, ein Zusatz, der begreiflicherweise und wie Blum noch besonders darthut, nichts nützen kann.

Aus der Zusammenstellung ist zu ersehen, dass der Chlorgehalt der kohligten Substanz in der That von Einfluss auf das Resultat gewesen war. Die Zahlen sind niedriger, aber trotzdem ist das eigenthümliche Schwanken derselben nicht verschwunden. Im Gegentheil auch jetzt zeigt sich noch ein Maximalwerth, und er liegt an derselben Stelle wie früher, nämlich nach 112 stündiger Aufschliessung der Probe.

Man hat hieraus den Schluss zu ziehen, dass die Aufschliessung des Stahles doch erst nach längerer Einwirkung der Kupferlösung beendet ist, wodurch eine Erhöhung der Kohlenstoffwerthe mit der Aufschliessungsdauer stattfindet. Dies lassen auch die folgenden Analysen erkennen.

#### Stahl C.

(mit Bleichromat verbrannt)

	Probe	Tage aufgeschl.	g $\text{CO}_2$	Proc. C
61)	3,1424 g	1	0,0928	0,80
62)	4,0354 g	2	0,1412	0,95

63)	3,7045 g	6	0,1287	0,95
64)	3,3206 g	10	0,1170	0,96
65)	3,1838 g	13	0,1050	0,89

Der Stahl wird schwer — erst nach 10 Tagen! — völlig aufgeschlossen, sein Kohlenstoffgehalt beträgt 0,96 Proc.

Stahl D.				
		Tage aufgeschl.	g CO <sub>2</sub>	Proc. C
66) <sup>6)</sup>	Es ergaben	3	aufg.	0,96
67) <sup>6)</sup>	-	4	-	0,96
68) <sup>6)</sup>	-	8	-	0,96
69)	2,7868 g	9	0,1013 g	0,99
70) <sup>6)</sup>	Es ergaben	10	aufg.	0,99
71)	2,9508 g	11	0,1029 g	0,95
72)	2,9308 g	12	0,0989 g	0,93

Die Aufschliessung dieses Stahles dauert 9 bis 10 Tage, sein Kohlenstoffgehalt wird dann zu 0,99 Proc. gefunden.

Das Verhalten von Stahl beim Aufschliessen mit Kupferchloridchlorammoniumlösung ist nach den vorstehenden Untersuchungen folgendes:

1. Die Reaction zwischen Kupferchloridchlorammonium, welche scheinbar sehr rasch erfolgt, verläuft in Wahrheit bei gewöhnlicher Temperatur in den letzten Stadien sehr langsam und erreicht ihr Ende oft erst nach vielen Tagen.

2. Hierbei wird nicht reiner Kohlenstoff abgeschieden, die abgeschiedene Substanz ist vielmehr eine (schwach) gechlorte, organische Materie. Bei Bestimmung als Kohlensäure ist auf den Chlorgehalt Rücksicht zu nehmen. Es ist daher niemals dieser Rückstand, wie überall in der Literatur angegeben wird, in einem mit Kupferoxyd beschickten Rohr, sondern stets in einem mit Bleichromat gefüllten Rohr in Kohlensäure umzuwandeln. Soll er aber mit Chromsäure und Schwefelsäure oxydirt werden, so muss auf das Auftreten von Chromoxychlorid Rücksicht genommen werden.

3. Die abgeschiedene Substanz ist bei längerem Stehen mit der Kupferlösung in der Weise veränderlich, dass Kohlenstoff für die Bestimmung verloren geht. Es ist anzunehmen, dass die Substanz sich entweder als solche in Kupferchloridchlorammoniumlösung allmählich auflöst, oder aber, dass ein Verlust durch allmähliche Abspaltung von Kohlenwasserstoffen eintritt.

Man bemerkt beim Absaugen von Proben, welche sehr lange gestanden haben, auf dem Filtrate zuweilen kleine Fetttropfen schwimmen, deren Auftreten wohl das Wiederabnehmen der Resultate zuzuschreiben ist.

<sup>6)</sup> Durch einen Unfall sind mir leider die analytischen Belegzahlen zu diesen Analysen verloren gegangen.

Die hohen Werthe für Kohlenstoff, welche man nach dieser Methode erhält, sind als die richtigen anzusehen.

#### *Aufschliessung durch Kupfersulfatlösung.*

Diese Methode wurde folgendermaassen ausgeführt.

Man bereitet eine Auflösung von 200 g krystallisirtem Cu SO<sub>4</sub> in 1 l Wasser und fügt 1 Tropfen Ammonflüssigkeit hinzu, um sicher zu sein, dass die Lösung neutral ist.

Von dem hierbei entstehenden Niederschlage filtrirt man durch Asbest ab. Man verwendet auf je 3 g Stahlspähne 150 cc Kupfersulfatlösung. Die Stahlspähne werden in einem Becherglase mit der Sulfatlösung zusammengebracht. Es wird angegeben, dass hierbei etwas erwärmt werden soll. Der Einfluss dieser Erwärmung ist durch besondere Versuche von mir festgestellt worden.

Nach der Methode von Uilgren wird der auf solche Weise erhaltene Rückstand über Asbest abfiltrirt und nach dem Waschen und Trocknen mit Chromsäure und Schwefelsäure verbrannt.

Da es sich jedoch zunächst darum handelte, den Verlauf der Reaction zwischen Stahlspähnen und Kupfersulfatlösung zu studiren, sowie diese mit dem Verhalten der Kupferchloridchlorammoniumlösung zu vergleichen, so habe ich es bei den folgenden Versuchen vorgezogen, statt mit Chromsäure und Schwefelsäure, die Rückstände im Sauerstoffstrome im Kupferoxyd- oder Bleichromatrohre zu verbrennen. Es wurden zu diesem Behufe die Rückstände gerade wie bei der Kupferchloridchlorammoniummethode über Glaswolle und Asbest abfiltrirt (mit der Luftpumpe abgesogen), mit Salzsäure, Wasser, Alkohol und Äther gewaschen, hierauf getrocknet und dann in das trockene Verbrennungrohr eingefüllt.

Es sollte zunächst, ganz wie bei der Chloridmethode, der Einfluss der Kupfersulfatlösung bei Zimmertemperatur seinen verschiedenen Phasen nach untersucht werden. Es wurde zu diesem Zwecke ein Serienversuch mit dem Stahle D unternommen, dessen Kohlenstoffgehalt nach der Kupferchloridchlorammoniummethode 0,99 Proc. beträgt.

Stahl D. Einwirkung der Kupfersulfatlösung bei gewöhnlicher Temperatur.

Eine Reihe von Bechergläsern mit möglichst gleich eingewogenen Mengen der Bohrspähne des Stahles D wurden gleichzeitig mit je der erforderlichen Menge



Kupfersulfatlösung versetzt und bei Zimmertemperatur stehen gelassen. In gewissen Zeiträumen wurde der Rückstand, wie angegeben, abfiltrirt und analysirt.

73)	1 Tag aufgeschossen	= 0,73 Proc. C
74)	2 - - - - -	= 0,81 - - -
75)	3 - - - - -	= 0,80 - - -
76)	4 - - - - -	= 0,81 - - -
77)	5 - - - - -	= 0,80 - - -
78)	7 - - - - -	= 0,73 - - -
79)	8 - - - - -	= 0,76 - - -
80)	9 - - - - -	= 0,76 - - -
81)	10 - - - - -	= 0,74 - - -
82)	12 - - - - -	= 0,75 - - -

Der Stahl war nach 1 tägigem Stehen mit der Kupfersulfatlösung noch nicht fertig aufgeschlossen gewesen. Man konnte in dem Rückstande deutlich Eisenspähne bemerken. Das erhaltene, zu niedrige Resultat steht im Einklange mit dieser Beobachtung. Erst von dem zweiten Tage an war die Aufschliessung vollständig gewesen. Aber auch die am 2., 3., 4. und 5. Tage erhaltenen Resultate sind zu klein, 0,80 bis 0,81 gegen 0,99.

Es ist hervorzuheben, dass während der ganzen Reaktionsdauer zwischen den Stahlspähnen und der Kupfersulfatlösung eine fortwährende, nicht unbeträchtliche Kohlenwasserstoffentwicklung stattfindet, die sich an ihrem Geruche bemerkbar macht, und auch durch das Aufsteigen von Gasbläschen in der Flüssigkeit.

Kein Wunder, wenn die Resultate nach längerer Einwirkungsdauer, wie vom 7. Tage ab, immer kleiner und kleiner werden. Sicherlich spielen die durch die Kohlenwasserstoffentwicklung bedingten Verluste auch bei den Resultaten des 2., 3., 4. und 5. Tages eine wesentliche Rolle, wenn andererseits mangelhaftes Aufschliessen auch daran betheiligt sein kann.

Um speciell das letztere zu untersuchen, wurde jetzt eine Versuchserie mit demselben Stahle, bei etwas erhöhter Temperatur, vorgenommen.

Stahl D. Einwirkung von Kupfersulfatlösung bei erhöhter Temperatur.

Eine Reihe von Bechergläsern, welche mit möglichst gleich eingewogenen Mengen von Spähnen des Stahles beschickt worden waren, wurden gleichzeitig mit der erforderlichen Menge Kupfersulfatlösung versetzt und in ein Wasserbad gestellt, dessen Temperatur durch geeignete Vorrichtungen möglichst gleich erhalten wurde. Die Temperatur betrug 44 bis 46°. In gewissen Zeiträumen wurde der Rückstand einer Probe nach der andern abfiltrirt und wie gewöhnlich bestimmt.

- 83) 2,8680 g  $\frac{1}{2}$  Stunde lang mit der Kupfersulfatlösung bei 44 bis 46° Wärme digerirt, ergaben 0,0923 g CO<sub>2</sub> . . . . . = 0,87 Proc. C
- 84) 3,0422 g ebenso 1 Stunde ergaben 0,0899 g CO<sub>2</sub> . . . . . = 0,80 - - -
- 85) 2,5952 g ebenso 4 Stunden ergaben 0,0768 g CO<sub>2</sub> . . . . . = 0,80 - - -
- 86) 2,6017 g ebenso 8 Stunden ergaben 0,0762 g CO<sub>2</sub> . . . . . = 0,79 - - -

Die Reaction zwischen Kupfersulfat und Stahl ist bei erhöhter Temperatur sehr viel lebhafter als bei gewöhnlicher Temperatur. Während sie bei gewöhnlicher Temperatur mindestens 24 bis 48 Stunden erfordert, vollzieht sie sich hier in  $\frac{1}{2}$  bis 1 Stunde.

Die Aufschliessung selbst ist eine vollkommenere, als sie bei gewöhnlicher Temperatur erreicht werden kann, es beweist dies das Resultat der  $\frac{1}{2}$  stündigen Analyse (0,87 gegen 0,80 der vorigen Serie). Sicherlich ist also bei den vorigen Analysen Mangel an Aufschliessung auch Schuld an zu geringen Resultaten.

Die Kohlenwasserstoffentwicklung ist bei der erhöhten Temperatur nicht geringer, im Gegentheil noch lebhafter geworden, so dass ich ernstlich zweifelhaft wurde, ob es sich lohnt, die mühsame Untersuchung einer analytisch so unbrauchbaren Reaction fortzuführen!

Wenn nicht bei weiterer Erhöhung der Temperatur eine noch weitergehende Aufschliessung des Stahles stattfindet, dann sind der Kohlenwasserstoffentwicklung die Fehlbeträge auch an den höheren Werthen anzurechnen; die continuirliche Abnahme der Resultate nach 1, 2, 4 und 8 Stunden wird ohnehin dadurch hervorgerufen.

Aus diesem Grunde wurden einige Aufschliessungsversuche bei 100° vorgenommen:

#### Stahl D.

- 87) 2,7671 g ergaben  $\frac{1}{2}$  Stunde lang mit Kupfersulfatlösung erwärmt 0,0830 g CO<sub>2</sub> = 0,81 Proc. C
- 88) 2,7599 g ebenso 1 Stunde ergaben 0,0835 g CO<sub>2</sub> . . . . . = 0,82 - - -

Aus diesen Versuchen ist zu ersehen, dass eine durch weitere Aufschliessung bedingte Erhöhung der Zahlen nicht eintritt; oder wenn die Aufschliessung des Stahles bei Siedehitze dennoch vollkommener sein sollte, so wird die Wirkung derselben aufgehoben durch die nunmehr stürmisch zu nennende Gasentwicklung von Kohlenwasserstoffen.

0,99 Proc. Kohlenstoff findet man in der Stahlprobe D nach der Kupferchloridmethode; ich wüsste nach den nun vorliegenden Daten keine Vorschrift anzugeben, durch Aufschliessen mit Kupfersulfat diese Zahl zu erhalten. Nicht bei gewöhnlicher Tem-

peratur, nicht in der Wärme, nicht nach kurzer, nicht nach längerer Dauer der Einwirkung der Sulfatlösung<sup>7)</sup>.

Ich stelle in der folgenden Tabelle die beim Aufschliessen mit Kupfersulfatlösung erhaltenen Resultate zusammen:

Stahl D. Aufschliessung mit Kupfersulfatlösung												
a) bei Zimmertemperatur.												
Tage:	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
	0,73	0,81	0,80	0,81	0,80	—	0,73	0,76	0,76	0,74	—	0,75
b) bei 44° bis 46° C.												
Stunden:	1/2	1	2	4	8	Kohlenstoffgehalt des Stahles						
	0,87	0,80	—	0,80	0,79	nach der Kupferchloridchlorammoniummethode						
(Maximum nach 9 bis 10 Tagen):												
c) bei 100°.												
Stunde:	1/2	1	0,99 Proc.									
	0,81	0,82										

Ehe ein endgültiges Urtheil über das Aufschliessen mit Kupfersulfatlösung gefällt wird, mögen die besprochenen Thatsachen an einer anderen Stahlsorte gezeigt werden. Ich bemerke, dass eine der beiden Sorten ein Wolframstahl, die andere ein reiner Kohlenstoffstahl ist, so dass nicht etwa Beimengungen oder Mangel an Beimengungen das Verhalten von Stahl gegen Kupfersulfatlösung bedingen können.

#### Stahl C. Behandlung mit Cu SO<sub>4</sub> in der Kälte.

Versuchsanordnung wie gewöhnlich. Der Stahl hat, nach der Kupferchloridchlorammoniummethode analysirt, einen Gehalt von 0,96 Proc. Kohlenstoff.

89)	3,4926 g	ergaben nicht ganz	
	1 Tag mit Cu SO <sub>4</sub> -Lsg. stehen		
	gelassen 0,0982 g CO <sub>2</sub>	.....	= 0,76 Proc. C
90)	1,9106 g	1 Tag 0,0615 g CO <sub>2</sub>	= 0,87 - -
91)	3,5087 g	2 Tage 0,1103 g CO <sub>2</sub>	= 0,86 - -
92)	3,4099 g	4 - 0,1087 g CO <sub>2</sub>	= 0,86 - -
93)	3,4545 g	12 - 0,1067 g CO <sub>2</sub>	= 0,84 - -

Starke Kohlenwasserstoffentwicklung während des Verlaufes der Reaction. Die erste Probe Analyse 89) war noch nicht fertig aufgeschlossen.

#### Stahl C. Behandlung mit Cu SO<sub>4</sub>- Lösung bei 100°.

94)	3,3632 g	1/4 Stunde bei 100° mit	
	Cu SO <sub>4</sub> -Lösung, behandelt	ergaben	Proc. C
	0,1029 g CO <sub>2</sub>	.....	= 0,83
95)	3,3182 g	ebenso 1/2 St.	0,1072 g CO <sub>2</sub> = 0,88
96)	3,2445 g	- 1/2 St.	0,0931 g CO <sub>2</sub> = 0,78
97)	3,2194 g	- 1 St.	0,0963 g CO <sub>2</sub> = 0,81
98)	3,3083 g	- 1 St.	0,0958 g CO <sub>2</sub> = 0,78
99)	2,9725 g	- 1 St.	0,0862 g CO <sub>2</sub> = 0,79

Die Reaction erfolgt nicht sehr regelmässig. Man kann sie durch häufiges Umrühren beschleunigen, durch ruhiges Sichselbstüberlassen verzögern. Die Zahlen sind dementsprechend in denselben Zeiten nicht ganz gleichmässig. Überall lebhaftere Kohlenwasserstoffentwicklung. Auch diese Zahlen sind alle zu klein.

<sup>7)</sup> Man könnte vielleicht erhoffen, bei bloss 1/4 stündigem Digeriren bei 44° ein höheres Resultat zu erhalten, ich bemerke jedoch, dass unter 1/2 Stunde noch mit blossen Auge stets Bohrspähne sichtbar sind. Auch nach 1/2 Stunde ist die Reaction gerade erst beendet.

Ich stelle die erhaltenen Resultate in der folgenden Tabelle zusammen:

Stahl C. Aufschliessung mit Kupfersulfatlösung  
a) bei Zimmertemperatur.

Tage:	1	2	3	4	5	12
	0,87		0,86		0,86	0,84

Kohlenstoffgehalt des Stahles  
nach der Kupferchloridchlorammoniummethode  
(Maximum nach 9 bis 10 Tagen):  
0,99 Proc.

b) in der Siedehitze.

Stunden:	1/4	1/2	1
	0,83	0,78	0,79
	—	0,88	0,78
	—	—	0,81

Kohlenstoffgehalt des Stahles nach der Kupferchloridchlorammoniummethode (Maximum nach 10 Tagen):  
0,96 Proc.

Während man nach der Kupferchloridchlorammoniummethode, bei hinreichendem Aufwand von Zeit, brauchbare Resultate erhalten kann, ist es mir nicht möglich gewesen, irgend einen Weg zu finden, durch Aufschliessung mit Kupfersulfat auch nur annähernd richtige Kohlenstoffbestimmungen im Stahl zu erzielen. Das Aufschliessen von Stahl mit Kupfersulfatlösung, auch bei völliger Neutralität derselben, verläuft unter Entbindung grosser Mengen von Kohlenwasserstoffen, welche beträchtliche analytische Verluste hervorrufen, so dass meiner Ansicht nach diese Aufschliessungsmethode als durchaus unbrauchbar aufgegeben werden sollte.

Wie schon oben erwähnt, habe ich zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes der Kupfersulfatrückstände die Verbrennung im Kupferoxyd- oder Bleichromatrohr gewählt, so wie es Parry (vgl. oben) vorgeschlagen hat. Für gewöhnlich wird die Methode von Ullgren (Elliot u. A. vgl. oben) nicht in dieser Weise ausgeführt, man oxydirt vielmehr die bei Aufschliessung mit Kupfersulfat erhaltenen Rückstände mit Chromsäure und Schwefelsäure.

Es könnte behauptet werden, dass das Oxydiren mit Chromsäure und Schwefelsäure zu besseren Resultaten führt als die Verbrennung der Rückstände im Rohr.

Nimmt man nämlich an, dass ein Rückstand, der durch sehr kurze Einwirkung von Kupfersulfatlösung auf Stahl entstanden ist, noch wenig Kohlenwasserstoffe abgegeben hat, dagegen viel unzersetzt Eisenarbid enthält, so könnte ein solcher beim Ver-

brennen im Rohr kleinere Zahlen liefern als beim Verbrennen mit Chromsäure und Schwefelsäure, durch letzteres könnte eine weitere Aufschliessung des Eisencarbides bewirkt werden. — Ich lasse daher die Zahlen folgen, welche beweisen, dass es keinen Unterschied macht, ob man mit Chromsäure und Schwefelsäure oder im Verbrennungsrohre oxydirt.

*Verbrennung mit Chromsäure und Schwefelsäure.*

Der hierzu verwendete Apparat war im Wesentlichen der schon von Ullgren angegebene. Er bestand in einem Kölbchen, welches einerseits am aufsteigenden Kühler befestigt war, andererseits durch ein Trichterrohr mit einem Luftgasometer in Verbindung stand, aus dem durch Wasch- und Trockenapparate von Wasser und Kohlensäure befreite Luft durch den ganzen Apparat gedrückt werden konnte. An dem Kühler befand sich ein Trockenapparat, dann folgten die gewogenen Natronkalkröhrchen, welche die Kohlensäure aufzufangen hatten, und endlich schloss ein ungewogenes Natronkalkrohr den ganzen Apparat ab. Die bei der Einwirkung von Kupfersulfat auf Stahl erhaltenen Rückstände wurden wie gewöhnlich abfiltrirt, gewaschen und getrocknet, und hierauf in den Kochkolben gebracht, und der Apparat fertig gemacht. Hierauf wurde durch das Trichterrohr zuerst gesättigte Chromsäurelösung, sodann conc. Schwefelsäure in den Kolben fliessen gelassen und dieser erwärmt. Wenn sich keine  $\text{CO}_2$  mehr entwickelte, wurde die Flamme ausgedreht und Luft durch den Apparat geschickt, um alle noch vorhandene  $\text{CO}_2$  zur Absorption zu bringen.

Um durch das vorhergehende Aufschliessen des Stahles möglichst geringe Verluste an Kohlenwasserstoffen zu haben, wurde der Stahl nur  $\frac{1}{4}$  Stunde lang mit der Kupferlösung und zwar unter Erwärmen in Berührung gelassen. Es wurden folgende Resultate erhalten:

Stahl D. Mit Kupfersulfatlösung aufgeschlossen und mit Chromsäure und Schwefelsäure verbrannt.

100)	3,2136 g	ergaben $\frac{1}{2}$ Stunde lang verbrannt	
	0,0964 g $\text{CO}_2$	.....	= 0,81 Proc. C
101)	2,9361 g	1 St. 0,0943 g $\text{CO}_2$	= 0,87 - -
102)	2,9597 g	1 St. 0,0942 g $\text{CO}_2$	= 0,86 - -
103)	2,8861 g	1 St. 0,0916 g $\text{CO}_2$	= 0,86 - -
104)	2,9740 g	1 St. 0,0913 g $\text{CO}_2$	= 0,84 - -
105)	2,9657 g	2 St. 0,0912 g $\text{CO}_2$	= 0,84 - -

Alle vorstehenden Proben waren genau  $\frac{1}{4}$  Stunde lang bei gleicher Temperatur mit der Sulfatlösung in Berührung, es ist also anzunehmen, dass sie ziemlich gleich aufge-

schlossen gewesen sind und zwar so, dass ein Verlust an Kohlenwasserstoffen in Folge der Kürze der Zeit möglichst vermieden worden war. Es wurde nun, wie man aus den vorstehenden Analysen sieht, die Oxydation mit Chromsäure und Schwefelsäure verschieden lang fortgesetzt, weil bei längerer Operation die wegen der kurzen Dauer des Aufschliessens der Probe mit Kupfersulfatlösung eventuell noch vorhandenen Eisencarbide oxydirt werden und sich der gefundene Kohlenstoffgehalt dadurch erhöhen würde. Es trat dies jedoch nicht ein. Die Zahlen weisen keine Unterschiede auf und sind dieselben, die man beim Verbrennen der Rückstände im Verbrennungsrohre erhält. Ein Unterschied, ob man im Verbrennungsrohr verbrennt oder mit Chromsäure und Schwefelsäure oxydirt, ist also nicht zu bemerken. Ich stelle die erhaltenen Resultate zum Vergleiche zusammen.

Stahl D. Mit  $\text{Cu SO}_4$  aufgeschlossen.

Bei  $100^\circ \frac{1}{4}$  Stunde mit  $\text{Cu SO}_4$  digerirt und mit Chromsäure und Schwefelsäure verbrannt.

Dauer der Verbrennung:

$\frac{1}{2}$	1	2	Stunden
0,81	0,87	0,84	
—	0,86	—	
—	0,86	—	
—	0,84	—	

bei  $100^\circ \frac{1}{2}$  Stunde mit  $\text{Cu SO}_4$  digerirt und im Verbrennungsrohr verbrannt: 0,81;

bei  $100^\circ$  1 Stunde mit  $\text{Cu SO}_4$  digerirt und im Verbrennungsrohr verbrannt: 0,82;

bei  $44$  bis  $46^\circ$   $1 \frac{1}{2}$  Stunde mit  $\text{Cu SO}_4$  digerirt und im Verbrennungsrohr verbrannt: 0,87.

Gehalt des Stahles 0,99 Proc.

Aus der vorstehenden Tabelle ist zu sehen, dass die grossen analytischen Verluste, welche man beim Aufschliessen von Stahl mittels Kupfersulfatlösung erhält, in der That durch die bei dieser Reaction lebhaft auftretende Kohlenwasserstoffentwicklung hervorgerufen werden, und dass eine für genauere analytische Zwecke unbrauchbare Methode vorliegt.

*Methode der directen Oxydation in Chromschwefelsäure unter Zusatz von Kupfersulfat.*

Im Jahre 1883 ist von v. Jüptner (Chem. Cent. 1883, 778) der Vorschlag gemacht worden, die Methode von Ullgren in der Weise abzuändern, dass der Stahl nicht erst mit Kupfersulfat aufgeschlossen wird, sondern direct in dem Gemenge von Chromsäure und Schwefelsäure oxydirt wird.

Rürup<sup>8)</sup> wirft dieser Methode vor, dass sie zu ihrer Ausführung zu lange Zeit be-

<sup>8)</sup> Stahl und Eisen 1891, 581. Rürup-Blair, S. 104.

nöthige, und verbesserte sie daher in der Weise, dass er dem Gemische Kupfersulfatlösung zufügte, wodurch die Reaction bedeutend schneller vor sich geht. Es wird also das Aufschliessen und Verbrennen des Stahles in einer Operation vorgenommen. Die Methode von Rürup wird in folgender Weise ausgeführt:

Man wägt von Roheisen 1 bis 1,5 g, von Stahl 2 g und von Schmiedeeisen 2 bis 3 g ab und schüttet sie in einen Erlenneyerkolben. Hierauf giesst man etwa 40 cc einer vorher auf 60 bis 70° erwärmten gesättigten Kupfervitriollösung und lässt dieselbe unter öfterem Umschwenken des Kolbens 5 bis 10 Minuten lang wirken. Daraufhin lässt man durch ein Trichterrohr 50 cc Chromsäure (3:2 Wasser) und 120 cc verdünnte Schwefelsäure ( $1\text{H}_2\text{SO}_4:1\text{H}_2\text{O}$ ), welche über Chromsäurekrystallen steht, zufließen, erwärmt den Kolbeninhalt während 20 Minuten bis auf etwa 80° und erhitzt dann noch 10 Minuten lang zum Kochen, worauf man vermittels des Aspirators 5 bis 10 Minuten lang Luft durch den Apparat durchsaugt.

Ich habe bei Untersuchung des Aufschliessens mittels Kupfersulfatlösung gezeigt, dass bei dieser Methode stets in der Wärme sowohl, als in der Kälte erhebliche Mengen von Kohlenwasserstoffen gebildet werden, welche bedeutende Verluste an Kohlenstoff hervorrufen. Diese Verluste sind nach Verlauf von  $\frac{1}{4}$  Stunde schon sehr bedeutend. Es ist einleuchtend, dass sie bei Rürup auch eintreten müssen, wenn er Stahlspähne 10 Minuten lang der Einwirkung einer 60 bis 80° warmen Kupfersulfatlösung aussetzt.

Seine Resultate fallen nun in der That zu niedrig aus. Man kann dies ohne Weiteres aus den Belegzahlen ersehen, welche Rürup selbst zum Beweis der Richtigkeit seiner Methode anführt. Rürup hat nämlich seine Methode verglichen: 1. mit der Verbrennungsmethode, Oxydation des Stahles im Sauerstoffstrome. Methode von Regnault (Dauer der Verbrennung 4 Stunden); 2. der Kupferchloridchlorammoniummethode, Dauer der Einwirkung der Kupferlösung 12 Stunden; 3. mit der colorimetrischen und 4. mit der volumetrischen Methode. Er fand in dem untersuchten Stahle nach:

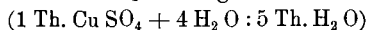
	Proc. C
Methode Rürup:	0,340 bis 0,350
- Regnault:	0,338 - 0,342
Kupferchloridchlorammonium:	0,286 - 0,370
Colorimetrisch:	0,334 - 0,335
Volumetrisch:	0,326 - 0,350

Wie man sieht, stimmen die Werthe, welche man nach der Methode von Rürup erhält, völlig mit denjenigen überein, welche die Kupferchloridchlorammoniummethode ergibt, wenn man die Kupferlösung 12 Stunden lang auf den Stahl einwirken lässt.

Ich habe aber bei der Untersuchung der Kupferchloridchlorammoniummethode dargethan, dass die Resultate, welche man nach Einwirkung der Kupferlösung während 12 Stunden erhält, stets zu niedrig ausfallen, es sind also die damit übereinstimmenden Werthe der Methode von Rürup nothwendigerweise ebenfalls zu niedrig. Die Ursache der Kohlenstoffverluste liegt hierbei, wie ich schon erwähnte, in der Entwicklung von Kohlenwasserstoffen während der 10 Minuten langen Einwirkung der Kupfersulfatlösung auf die Stahlprobe.

Anders ist die Sache, wenn man die Kupfersulfatlösung nicht erst für sich einwirken lässt, sondern den Stahl direct in dem Gemenge von Kupfersulfat, Chromsäure und Schwefelsäure aufschliesst; die entweichenden Kohlenwasserstoffe können dann in statu nascendi vielleicht vollständig oxydirt werden. Ich verfuhr hierbei folgendermaassen:

25 cc gesättigte Chromsäurelösung werden mit 150 cc  $\text{Cu SO}_4$ -Lösung



und 200 cc conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Kolben erwärmt, etwas abkühlen gelassen, hierauf die Spähne eingetragen und nun behufs Oxydation derselben weiter erhitzt. Die Versuche wurden angestellt mit der Stahlprobe D.

Ich erhielt folgende Resultate:

106)	2,4216 g	ergaben	0,0840 g $\text{CO}_2$	= 0,94 Proc. C
107)	2,5587 g	-	0,0853 g $\text{CO}_2$	= 0,90 - -
108)	2,4402 g	-	0,0832 g $\text{CO}_2$	= 0,92 - -
109)	2,5841 g	-	0,0896 g $\text{CO}_2$	= 0,94 - -

Dauer der Erhitzung 1 Stunde.

Dieselbe Stahlsorte enthält nach der Kupferchloridchlorammoniummethode nach

3 tägiger,	9 bis 10 tägiger Einwirkung
0,96 Proc.	0,99 Proc. C.

Die vorliegenden Zahlen beweisen, dass die Methode der directen Oxydation von Stahlspähnen mittels Kupfersulfat, Chromsäure und Schwefelsäure vermöge der theilweisen Zerstörung der entweichenden Kohlenwasserstoffe etwas bessere Resultate ergibt; doch sind auch diese noch nicht fehlerfrei, da sich ein Theil der Kohlenwasserstoffe der Verbrennung durch das Chromsäuregemisch zu entziehen scheint.

[Schluss folgt.]