

Konduktometrische Bestimmung von Kohlenstoff in Eisen und Stahl.

Von

H. Iveković und V. Polak.

Aus dem Institut für anorganische, analytische und physikalische Chemie
der Pharmazeutischen Fakultät und
Institut für anorganische Chemie der Technischen Fakultät der Universität
in Zagreb (Kroatien, Jugoslawien).

Mit 2 Abbildungen.

(Eingelangt am 23. Februar 1955.)

Die beschriebene Methode beruht auf der Verbrennung der Probe in Sauerstoff und Messung der Leitfähigkeitsänderung von Bariumhydroxydlösung, die als Absorptionslösung für Kohlendioxyd dient. Die entstehende Kohlendioxydmenge wird mit Hilfe einer Gleichung errechnet. Der mittlere maximale Fehler beträgt weniger als $\pm 0,01\%$ C. Dauer der Bestimmung etwa 20 Minuten.

Zahlreiche Autoren¹ haben bereits versucht, das rasche Absinken der elektrischen Leitfähigkeit einer Bariumhydroxydlösung beim Einleiten von Kohlendioxyd zur konduktometrischen Bestimmung des Kohlendioxyds heranzuziehen. Die Menge des absorbierten Kohlen-

¹ J. R. Cain und L. C. Maxwell, J. Ind. Eng. Chem. **11**, 852 (1919). — H. A. Spoer und H. McGree, ebenda **16**, 128 (1924). — A. C. Raymond und H. M. Winegarden, J. Biol. Chem. **74**, 189 (1927). — L. E. Bayliss, Biochemic. J. **21**, 662 (1927). — W. D. Traedwell und Th. Zürcher, Helv. Chim. Acta **17**, 869 (1934). — A. S. Smith, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **6**, 293 (1934). — S. Hatta und M. Katori, J. Soc. Chem. Ind. Japan **37**, 278 (1934). — K. W. Gorbatshev, Himičeski Žurnal ser. B, Ž. prikl. himii **8**, 1508 (1935). — R. G. Newton, Ann. Botany **49**, 381 (1935). — J. G. Waugh, Ind. Eng. Chem., Analyt. Ed. **9**, 96 (1937). — A. Lassieur, C. r. acad. sci., Paris **206**, 606 (1938). — T. Krasso, Techn. Kurir **9**, 63 (1938). — D. G. Clark J. Shaperjr und O. F. Curtis, Plant. Physiol. **16**, 643 (1941). — G. Ericsson, Chem. Abstr. **41**, 5053 (1945). — K. Gardner, W. J. Rowland und H. Thomas, Analyst **75**, 173 (1950), u. a.

dioxyds wurde dabei mit Hilfe einer Eichkurve bestimmt, die mit einer Bariumhydroxydlösung erhalten wurde. Einige von den zitierten Arbeiten verlangen genaue Kenntnis der Anfangskonzentration der Bariumhydroxydlösung. Solche Eichlösungen ändern jedoch ihre Konzentration schon durch Einwirkung des Kohlendioxyds der Luft, und es ist deshalb nicht leicht, ihre Konzentration konstant zu halten.

Iveković und *Ašperger*² haben eine Methode zur konduktometrischen Bestimmung des Kohlendioxyds beschrieben, die auch auf der Absorption des Kohlendioxyds in einer Bariumhydroxydlösung und der Messung ihrer Leitfähigkeit vor und nach der Absorption beruht, deren besonderer Vorteil darin besteht, daß es erstens nicht notwendig ist, die Anfangskonzentration der Bariumhydroxydlösung genau zu kennen, und zweitens, daß man keine Eichkurve heranziehen muß. Die Menge absorbierten Kohlendioxyds (a) in Grammäquivalenten wird mit Hilfe der folgenden Gleichung errechnet:

$$a = k \cdot \frac{W_0 - W}{W_0 \cdot W}, \quad (1)$$

in der W_0 den Anfangswiderstand und W den Endwiderstand der Bariumhydroxydlösung in Ohm bedeutet, während k eine für die zur Messung der Widerstände benützte Zelle charakteristische Konstante darstellt. Da nach dieser Methode rasch und mit genügender Genauigkeit auch geringe Mengen von Kohlendioxyd bestimmt werden können — bis etwa $3,6 \cdot 10^{-6}$ Grammäquivalent — haben wir versucht, sie mit gewissen Änderungen zur Bestimmung des Kohlenstoffs in Eisen und Stahl zu verwenden.

Bestimmungsmethode.

Die eingewogene Eisen- oder Stahlprobe wird bei geeigneter Temperatur im Sauerstoffstrom verbrannt. Die entstehenden Gase werden nach Abkühlung in ein Absorptionstürmchen eingeleitet, das mit Bariumhydroxydlösung geeigneter Konzentration beschickt ist. Vor Beginn des Versuches und nach Beendigung der Absorption werden der Anfangswiderstand (W_0) bzw. der Endwiderstand (W) der Lösung bei konstanter Temperatur gemessen. Wenn die Konstante k vorher bestimmt wurde, kann mit Hilfe der Gl. (1) die Menge absorbierten Kohlendioxyds (a) in Grammäquivalenten bzw. die Menge Kohlenstoffs (a') in Milligrammen mit Hilfe der folgenden Gleichung errechnet werden:

$$a' = \frac{600,5 \cdot k (W_0 - W)}{W_0 \cdot W}. \quad (2)$$

Daraus folgt der Kohlenstoffgehalt der Probe in % C:

$$\% C = \frac{600,5 \cdot k}{g} \cdot \frac{W_0 - W}{W_0 \cdot W}, \quad (3)$$

wo g die Einwaage der Eisen- bzw. Stahlprobe in Gramm bedeutet.

² *H. Iveković* und *S. Ašperger*, Rad. Jugosl. Akad. **276**, 139 (1949); Bull. intern. de l'Acad. yougosl. **5**, 45 (1949); Arhiv kem. **22**, 238 (1950).

Für die quantitative Kohlenstoffbestimmung in Eisen und Stahl nach der beschriebenen Methode haben sich Bariumhydroxydlösungen der Konzentration von etwa 0,02 n $\text{Ba}(\text{OH})_2$ als geeignet erwiesen.

Die Temperatur der Absorptionslösung muß innerhalb $\pm 0,1^\circ \text{C}$ konstant gehalten werden. Als geeignete Temperaturen haben sich diejenigen zwischen 17 und 35°C gezeigt. Die Messung der Widerstände W_0 und W muß bei derselben Temperatur vorgenommen werden, bei der die Konstante k bestimmt wurde.

Die Konstante k kann leicht bestimmt werden durch Einleiten einer bekannten Menge Kohlendioxyd a in eine Bariumhydroxydlösung, deren Anfangswiderstand W_0 vorher gemessen wurde. Die bekannte Menge Kohlendioxyd wird erhalten durch Zufügen der notwendigen Menge einer Natriumkarbonatlösung bekannter Konzentration zu einer verdünnten Schwefelsäure (1 : 3) und Austreiben des Kohlendioxyds durch Erwärmen. In unserem Falle, bei einer Absorptionslösung von etwa 28 ml 0,02 n $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ist die Menge von $0,4 \cdot 10^{-4}$ Grammäquivalenten CO_2 bzw. 2,00 ml 0,02 n Na_2CO_3 -Lösung geeignet. Die Konstante k wird aus der Gl. (1) als Mittelwert von mehreren Messungen des Widerstandes vor und nach der Absorption errechnet. Selbstverständlich muß bei Bestimmung der Konstante k das Absorptionstürmchen mit derselben Menge Bariumhydroxydlösung beschickt werden, die bei der Kohlenstoffbestimmung im Eisen benutzt werden soll.

Da der negative Wert von k mit dem Widerstand der Lösung ein wenig ansteigt, wird die Kohlenstoffbestimmung um so genauer sein, je näher der Wert von W_0 bei der Bestimmung von a demjenigen ist, bei dem k bestimmt wurde. Der Unterschied zwischen beiden Werten von W_0 kann jedoch auch bis zu 200 Ohm betragen.

Apparatur.

In Abb. 1 ist O ein elektrischer Ofen, dessen Temperatur mit Hilfe des Widerstandes W nebst Amperemeter I auf die gewünschte Höhe bis 1300°C eingestellt werden kann. Der Sauerstoff wird einer Stahlflasche entnommen und durchströmt zuerst die Waschflasche F mit Natronlauge (etwa 30% NaOH), dann das Türmchen E und zwei U-Rohre U_1 und U_2 , die mit Natronasbest beschickt sind. Das im elektrischen Ofen mit dem Verbrennungsrohr V und Schiffchen S entwickelte Kohlendioxyd wird durch das mit feuchter Chromsäure gefüllte U-Rohr C gespült, in dem Schwefeltrioxyd und Phosphorpenoxyd zurückgehalten werden. Das Gasgemisch durchströmt sodann die Kühlschlange K aus Glas, die sich in einem mittels eines Quecksilberkontaktthermometers T auf konstanter Temperatur gehaltenen Wasserthermostaten H befindet. Nachdem das Gasgemisch die Temperatur des Thermostaten angenommen hat, wird es in das mit Bariumhydroxydlösung beschickte Absorptionstürmchen A eingeleitet. Das Gasgemisch wird durch eine Sinterglasplatte P in der Lösung verteilt und entweicht zuletzt durch den Blasenähler B ins Freie.

Im Absorptionstürmchen befindet sich die Elektrodenzelle Z mit platinieren Platinen Elektroden. Der Widerstand der Lösung wird am Konduktometer abgelesen. In unserem Falle bedienten wir uns eines *Heræus*-Ofens mit Platinheizkörper und des Konduktometers der Fa. Mullard Co., London. Das Verbrennungsrohr war von der Fa. Haldenwanger, Berlin. Das Absorptionstürmchen hatte eine Höhe von 30 cm und ein Fassungsvermögen

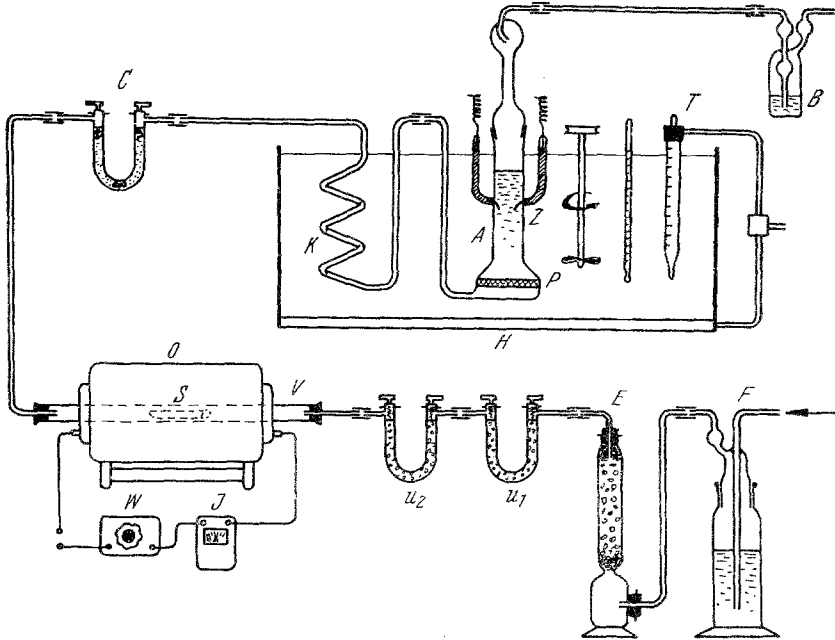


Abb. 1. Apparatschema.

von 40 ml; es war mit 28 ml Bariumhydroxydlösung beschickt. Die Temperatur der Absorptionslösung wurde auf $25^{\circ} \pm 0,1^{\circ} \text{C}$ gehalten. Alles übrige ist der Abb. 1 zu entnehmen.

Zur Bestimmung der Konstante k wurde dieselbe Apparatur benützt, nur trat an Stelle des elektrischen Ofens ein 100 ml fassendes Gefäß, das in Abb. 2 dargestellt ist. Das Gefäß ist mit drei Öffnungen versehen. Durch Öffnung b tritt der Sauerstoff ein, der mit Kohlendioxyd vermischt, das Gefäß durch Öffnung c verläßt. Durch den Stopfen der Öffnung d ist ein Röhrchen geführt, das mit der Spitze einer Bürette oder Mikrobürette M verbunden ist, zwecks Dosieren der 0,02 n Lösung von Na_2CO_3 .

Das Gefäß befindet sich im Wasserbad D . Das feuchte Gasgemisch, das durch Öffnung c das Gefäß verläßt, durchströmt den Kühler L , der am oberen Ende erweitert und mit Glaswolle G gefüllt ist.

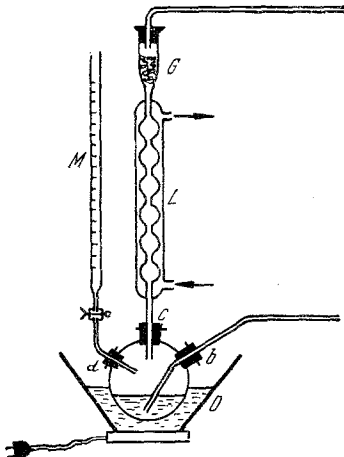


Abb. 2. Gefäß mit Bürette und Kühler.

Versuchsergebnisse und Diskussion.

Die in der Tabelle 1 angeführten Ergebnisse von Bestimmungen an acht verschiedenen Stahlproben, die hier als Beispiele gezeigt werden,

bestätigen die Brauchbarkeit der beschriebenen Methode. Es ergibt sich aus ihnen, daß der mittlere *maximale* Fehler weniger als $\pm 0,01\%$ C beträgt, was eine für die Praxis meistens genügende Genauigkeit vorstellt. Verlangt man aber noch kleinere Fehler, so müssen bei der Aus-

Tabelle 1.

Nr.	% C-Inhalt in Standardstahl (Herkunft)	In Probe genommen		Tem- peratur ° C	W ₀ Ohm	W Ohm	k	% C Kon- dukto- metrisch
		Stahl in g	C in mg					
1	0,55 (Techn. Fakultät, Zagreb)	1,0011	5,51	1100	172	295	— 0,374	0,544
		1,0007	5,50	1100	341	192	— 0,374	0,541
		0,9938	5,47	1150	171	296	— 0,374	0,558
		1,0008	5,50	1150	296	112	— 0,374	0,558
		1,0038	5,52	1150	172	295	— 0,374	0,542
2	0,10 (Eisenwerk Zenica)	1,0064	1,01	1200	413	439	— 1,070	0,092
		1,0076	1,01	1220	439	474	— 1,070	0,107
		1,0009	1,00	1180	526	571	— 1,070	0,096
		1,0043	1,00	1180	571	625	— 1,070	0,097
3	0,72 (Eisenwerk Zenica)	0,5015	3,61	1150	161	218	— 0,374	0,727
		0,5040	3,63	1150	218	341	— 0,374	0,737
		0,5076	3,65	1150	163	223	— 0,374	0,730
		0,5006	3,60	1150	223	347	— 0,374	0,719
		0,4999	3,60	1150	223	349	— 0,374	0,727
4	0,695 (British Chem. Standards Cr—V—Mo—Co- Steel „W“)	0,5016	3,49	1200	150	197	— 0,374	0,712
		0,4995	3,47	1200	150	196	— 0,368	0,692
		0,5004	3,48	1300	401	505	— 1,108	0,683
5	0,55 (Eisenwerk Štore)	0,5047	2,77	1150	278	431	— 0,368	0,559
		0,5001	2,75	1150	431	960	— 0,368	0,565
		0,5007	2,75	1150	162	203	— 0,368	0,550
		0,4997	2,75	1150	203	274	— 0,368	0,564
		0,4995	2,75	1210	188	244	— 0,374	0,549
		0,4995	2,75	1160	292	454	— 0,374	0,549
6	0,18 (Eisenwerk Jesenice)	0,5016	0,90	1200	394	418	— 1,070	0,187
		0,5013	0,90	1200	395	418	— 1,070	0,179
7	0,11 (Max-Planck-Inst. f. Eisenforschung, Stahl C-1)	0,2012	0,22	1200	240	260	— 0,114	0,109
		0,1988	0,22	1200	332	377	— 0,114	0,123
		0,2014	0,22	1150	262	284	— 0,114	0,110
8	0,64 (Max-Planck-Inst. f. Eisenforschung, Stahl Cr—Ni—Mo-2)	0,1031	0,66	1200	293	408	— 0,114	0,639
		0,0978	0,63	1200	408	658	— 0,114	0,652
		0,0979	0,63	1200	416	658	— 0,114	0,618

führung der Verbrennung noch weitere Vorsichtsmaßregeln vorgesehen werden, z. B. solche, die *Gardner*, *Rowland* und *Thomas*³ empfehlen.

Wegen der großen Empfindlichkeit der Methode und der geringen Mengen Kohlendioxyd, die durch sie erfaßt werden können, ist bei ihrer Anwendung besondere Aufmerksamkeit der Blindprobe zu widmen. Es geschieht nämlich oft, daß neue Verbrennungsrohre bei hohen Temperaturen geringe Mengen Kohlendioxyd abgeben. *Gardner* und Mitarbeiter haben gezeigt, daß das Innere der Verbrennungsrohre wegen der Adsorption des atmosphärischen Kohlendioxyds nicht in der Kälte mit der Luft in Berührung kommen darf. Ziemlich große Fehler können weiter entstehen, wenn das Schiffchen mit den Händen statt mit einer Zange gefaßt wird. Es ist deshalb notwendig, die Verbrennungsrohre bei der anzuwendenden Verbrennungstemperatur auszuglühen und sich durch eine Blindprobe zu vergewissern, daß sie kein Kohlendioxyd mehr abgeben, das heißt, daß der Anfangswiderstand W_0 der Bariumhydroxydlösung sich nicht ändert. — Andererseits ist es notwendig, das Kohlendioxyd vollständig aus dem bei der Bestimmung der Konstante k verwandten Sauerstoff und der Schwefelsäure zu entfernen. Letzteres geschieht leicht durch Auskochen der verdünnten Säure im offenen Dreihalsgefäß (Abb. 2) vor Beginn der Bestimmung. Die Natriumkarbonatlösung ist mit ausgekochtem redestilliertem Wasser herzustellen. Statt Auskochen von CO_2 aus einer Natriumkarbonatlösung kann man auch die Verbrennung von Calciumkarbonat in demselben Ofen zur Bestimmung der Konstante k anwenden.

Dieselbe Absorptionslösung kann für mehrere Kohlenstoffbestimmungen verwendet werden. Es ist möglich, die Dauer einer einzelnen Bestimmung nach der beschriebenen Methode auf etwa 20 Min. herabzusetzen. Deshalb dürfte dieser Methode gegenüber der volumetrischen der Vorzug zu geben sein für Stähle mit kleinerem Kohlenstoffgehalt, welche bei der volumetrischen Methode große Einwaagemengen erfordern.

Kann die Temperatur der Absorptionslösung aus irgendeinem Grunde während der Bestimmung nicht konstant gehalten werden, so kann a mit Hilfe folgenden Ausdrucks errechnet werden:

$$a = \frac{m \cdot t' + n}{W_{(t')}} - \frac{n \cdot t + n}{W_{0(t)}}, \quad (4)$$

in dem $W_{0(t)}$ und $W_{(t')}$ den Anfangs- bzw. Endwiderstand bei den Temperaturen t bzw. t' bedeuten, während m und n zwei Konstanten sind, die durch die Gleichung

$$k = m \cdot t + n \quad (5)$$

definiert sind und durch Bestimmung der Konstante k bei zwei verschiedenen Temperaturen t und t' errechnet werden können.

³ *K. Gardner, W. J. Rowland und H. Thomas, Analyst* **75**, 173 (1950).