

**Ausgewählte chemische
Untersuchungsmethoden
für die Stahl- und Eisenindustrie**

Von

Chem.-Ing. Otto Niezoldi

chemals Leiter des chemischen, metallographischen und röntgenographischen Laboratoriums
der Firma Rheinmetall-Borsig A.-G. Werk Borsig, Berlin-Tegel

Vierte, vermehrte und verbesserte Auflage



Springer-Verlag
Berlin / Göttingen / Heidelberg
1949

**Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen, vorbehalten
Copyright 1936, 1939 and 1942 by Springer-Verlag OHG.
in Berlin / Göttingen / Heidelberg**

ISBN 978-3-642-53076-0

ISBN 978-3-642-53075-3 (eBook)

DOI 10.1007/978-3-642-53075-3

2. 49. 3150. Genehmigungs-Nr. 11 427

Aus dem Vorwort zur ersten Auflage

Für die vielseitigen Arbeiten eines Laboratoriums der stahlverarbeitenden Industrie fehlte bisher ein Buch, das sowohl die Untersuchungsmethoden für Stahl und Eisen, als auch die für Metalle, feuerfeste Steine, Gas, Wasser und Kohle umfaßt. Diese Lücke soll das vorliegende Werk ausfüllen.

Darüber hinaus soll es aber auch ein Hilfsmittel sein, welches die Ausbildung von Lehrlingen, Volontären und Werkstudenten erleichtert.

Um diesen Zweck zu erfüllen, werden bei der Beschreibung der Analysengänge auch Angaben gemacht über die zu verwendenden Gefäße, Säure- und Chemikalienmengen und die Art der Filter. Hierdurch soll nicht nur eine Arbeitserleichterung und Kostenersparnis, sondern in erster Linie eine größere Genauigkeit in der Übereinstimmung von Parallelanalysen erreicht werden. Ferner wird, soweit erforderlich, der chemische Vorgang erklärt und in zahlreichen Anmerkungen auf alle nur möglichen Fehlerquellen hingewiesen. So soll es auch weniger geschulten Kräften möglich sein, sich innerhalb kurzer Frist einzuarbeiten und einwandfreie Analysenergebnisse zu erzielen. Bei dem heutigen Facharbeitermangel ist dies von besonderer Wichtigkeit.

Die weitere Abweichung von den bisher erschienenen Büchern besteht darin, daß nur der Arbeitsgang geschildert wird, wie er tatsächlich zur Zeit im Laboratorium des Verfassers ausgeführt wird. Damit soll nicht behauptet werden, daß die anderen Verfahren ungenaue Ergebnisse liefern. Es ist vielmehr versucht worden, von der Vielzahl der möglichen Untersuchungsgänge die einfachsten und in allen Fällen brauchbarsten herauszulösen.

Das Werk zerfällt in vier Teile:

1. Stahl und Eisen einschließlich Ferrolegierungen.
2. Metalle und Legierungen.
3. Betriebsstoffe, insbesondere Brennstoffe, Schlacken, Zuschläge und feuerfeste Baustoffe, ausschließlich Ölprüfungen. Letztere sind genormt und eingehend in den „Richtlinien für den Einkauf und die Prüfung von Schmiermitteln“ beschrieben.
4. Lösungen: Bereitung und Titerstellung der Lösungen zur Maßanalyse, Herstellung sämtlicher für die Analysen notwendigen Reagenzienlösungen.

Grundsätzlich wurden Bestimmungen, welche nur selten vorkommen, wie z. B. die des Sauerstoffgehalts, sowie außergewöhnlicher Legierungsbestandteile nicht aufgenommen.

Die Auswahl der beschriebenen Methoden erfolgte auf Grund langjähriger Praxis im Laboratorium der Firma Borsig; sie sind dort zum Teil schon viele Jahre im Gebrauch. Sie stützen sich auf Veröffentlichungen in der einschlägigen Fachliteratur, insbesondere auf die Mitteilungen des Chemikerfachausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute und der Gesellschaft Deutscher Metallhüttenleute.

Möge sich das Buch besonders unter dem Nachwuchs, für den es in erster Linie geschrieben ist, gute Freunde erwerben und ihm das Einarbeiten in dieses Fachgebiet erleichtern.

Berlin, im Juni 1936

Otto Niezoldi

Vorwort zur vierten Auflage

Auch diese, ursprünglich schon für 1944 geplante, vierte Auflage des Buches bringt wieder einige Ergänzungen und Verbesserungen. Während aber die in der zweiten bzw. dritten Auflage gebrachten neuen Arbeitsverfahren fast durchweg das Vorhandensein modernster Laboratoriumsapparate voraussetzen, zwingen die heutigen Verhältnisse viele Laboratorien wieder, sich mit den einfachsten Mitteln zu behelfen. Aus diesem Grunde war es notwendig, das Schwefelbestimmungsverfahren der Poldihütte und die maßanalytische Vanadinbestimmung im Stahl und im Ferrovanadin neu aufzunehmen. Bei der Berechnung des Heizwertes hat sich die abgekürzte Regnault-Pfaundler-Formel in den VDI Dampfkesselregeln durchgesetzt. Aus diesem Grunde ist es zweckmäßig, auch in den Industrie-Laboratorien nach derselben zu rechnen.

Die von der Internationalen Union für Chemie vorgeschlagene neue Nomenklatur der anorganischen Verbindungen ist in der vorliegenden Auflage verwendet worden. Zur besseren Einarbeitung sind im Abschnitt „Zubereitung der Lösungen“ die alten Bezeichnungen den neuen in Klammern beigelegt.

Die Faktoren wurden entsprechend der Änderungen der Atomgewichte berichtigt.

Den Herren Fr. Klimmer, E. Reimann, Gg. Schefczyk und H. Ziegenhirt danke ich für ihre Mitarbeit.

Berlin, im Januar 1949

Otto Niezoldi

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Erster Teil: Stahl und Eisen	1
Kohlenstoff	1
a) Gewichtsanalytisch	1
b) Volumetrisch	3
c) Kolorimetrisch	4
Graphit	6
Silicium	6
a) Stahl	6
b) Roh- und Gußeisen und Siliciumstahl	7
Mangan	9
a) Nach Smith	9
b) Nach Volhard	10
c) Mangan im Kobaltstahl	12
Phosphor	13
a) Im Stahl	13
b) Im Stahl mit mehr als 0,5 % Silicium	14
c) Im Roheisen bei Anwesenheit von Graphit	14
d) Im legierten Stahl	15
e) Schnellbestimmung mit der Phosphor-Zentrifuge	17
Schwefel	18
a) Bestimmung in unlegiertem Stahl, Roh- und Gußeisen	18
b) Schwefelbestimmung in unlegierten, legierten Stählen sowie in Ferrolegierungen	21
c) Schwefelbestimmung in Roh- und Gußeisen nach Gotta	22
d) Schwefelbestimmung der Poldihütte	23
Nickel	24
a) Gewichtsanalytisch	24
b) Potentiometrisch	26
Chrom	27
a) Titrimetrisch	28
b) Potentiometrische Chrombestimmung	30
c) Chrom und Vanadin in hoch-vanadinhaltigem Stahl	30
Die potentiometrische Bestimmung von Chrom und Vanadin nebeneinander mit Umschlagselektrode	31
Molybdänbestimmung	32
a) Gewichtsanalytisch	33
b) Photometrisch	34
c) Potentiometrisch	36

	Seite
Kupfer	37
a) Gewichtsanalytisch	37
b) Photometrisch	38
Wolfram	39
Vanadin	41
a) Potentiometrisch	41
b) Photometrisch	43
c) Maßanalytisch	43
Kobalt	45
a) Gewichtsanalytisch	45
b) Potentiometrisch	47
Arsen	47
Aluminium	49
Titan	51
a) Gewichtsanalytisch	51
b) Kolorimetrisch	51
c) Photometrisch	52
d) Potentiometrisch	52
Stickstoff	52
Ferro-Chrom	54
a) Titrimetrisch	54
b) Potentiometrisch	56
Ferro-Mangan	57
Ferro-Molybdän	57
a) Gewichtsanalytisch	57
b) Potentiometrisch	58
Ferro-Silicium	58
Ferro-Vanadin	61
a) Potentiometrisch mit Umschlagselektrode	61
b) Triodometrisch	61
c) Maßanalytisch	62
Ferro-Wolfram	63
Zweiter Teil: Metalle	65
Aluminium-Aluminiumlegierungen	65
Die chemischen Vorgänge bei der Leichtmetallanalyse	71
Magnesiumlegierungen	74
Antimon	77
Blei	78
Hartblei (Antimonblei)	82
Weißmetall	84
Weißmetall mit Arsengehalt	88

	Seite
Weißmetall mit Cadmiumgehalt	88
Kobalt	89
Kupfer	90
Phosphorkupfer	95
Mangankupfer	96
Rotguß und Meßsing	97
Sondermessing	102
Phosphorbronze	105
Silberlot	105
Nickel	106
Nickel-Kupferlegierung	108
Nickel-Kupfer-Zink-Legierung	110
Zinn	111
Zinn	112
Bestimmung von Chrom in Metall-Legierungen	114
Dritter Teil: Betriebsstoffe	115
Untersuchung säurelöslicher Schlacken, Erze und Kesselsteine	115
Untersuchung von säureunlöslichen Schlacken, Aschen und feuerfesten Steinmaterialien	121
Gebrannter Kalk, Dolomit und Magnesit	125
Quarzit und Silbersand	128
Untersuchung fester Brennstoffe	128
A. Zusammensetzung	128
B. Heizwertbestimmung	142
Flüssige Brennstoffe	156
Die Untersuchung von Generator- und Wassergas	157
Speisewasser- und Kessel-Untersuchung	162
1. Alkalität	162
2. Härte	163
3. Phosphatgehalt	165
4. Sauerstoffgehalt	164
Vierter Teil: Lösungen	167
Bereitung und Titerstellung der Lösungen zur Maßanalyse	167
1. Arsenige Säure	167
2. Kaliumpermanganatlösung	167
3. Natronlauge und Schwefelsäure für die Phosphorbestimmung ..	171
4. Natriumthiosulfatlösung	172
5. Jodlösung für Schwefelbestimmung	175
6. Cer(IV)sulfatlösung für Eisenbestimmung	176
7. Kaliumbromatlösung für Arsen- und Antimonbestimmung	176
8. Jodlösung für Arsen-, Antimon-, Zinn- und Pyritbestimmung ...	176
Zubereitung der Chemikalien-Lösungen	177
Wiedergewinnung der Molybdänsäure aus den Phosphorfiltraten	183
Wiedergewinnung von Silber aus silberhaltigen Chemikalien und Fixier- bädern	184

Erster Teil

Stahl und Eisen

Kohlenstoff

a) Gewichtsanalytisch. Die Apparatur besteht I. aus einer Sauerstoffbombe mit Reduzierventil, II. einer Waschflasche mit Kalilauge zur Entfernung der evtl. in Sauerstoff enthaltenen Kohlensäure (1), III. dem mittels drei (2) Silitstäben geheizten Verbrennungsofen, IV. einem zur Hälfte mit Chromsäureanhydrid und zur anderen Hälfte mit Phosphorpentoxyd gefüllten U-Röhrchen, das zur Absorption des in den Verbrennungsgasen enthaltenen Schwefeldioxyds und der Feuchtigkeit dient. V. Ferner zwei mit Natronkalk und etwas Phosphorpentoxyd gefüllten U-Röhrchen, welche die bei der Verbrennung entstehende Kohlensäure aufnehmen sollen. VI. Den Schluß bildet eine mit konz. Schwefelsäure gefüllte Waschflasche zum Schutz der Absorptionsgefäße gegen das Eindringen feuchter Luft und gleichzeitig zur Beobachtung der Schnelligkeit des Sauerstoffdurchganges.

Vor der erstmaligen Benutzung leitet man durch die ganze Apparatur einen mäßigen Sauerstoffstrom, bis sämtliche Luft verdrängt ist. Dann nimmt man die Natronkalkröhrchen ab und wiegt sie. Inzwischen heizt man den Ofen an und wiegt die Probespäne ab (3). Man nimmt von Roh- und Gußeisen 1 g, von Stahl 1,5 g und von Ferrolegierungen 0,5—1,5 g. Dieselben breitet man im Schiffchen gleichmäßig aus und bedeckt sie mit 0,5—1 g eines sauerstoffabgebenden Zuschlages (4). Ist die Temperatur des Ofens etwa 900° (5), schiebt man das Schiffchen mittels eines Metallstabes, der am Ende zu einem Haken umgebogen ist, bis in die Mitte des Porzellanrohres, schließt nun schnell die Absorptionsröhrchen an, öffnet das Sauerstoffventil und bringt den Ofen in etwa 10 Minuten auf eine Temperatur von 1150° (6). Sobald die Verbrennung einsetzt, wird fast der gesamte Sauerstoff verbraucht, was man an dem Stocken des Gasstromes in der letzten Waschflasche erkennen kann. Man muß dann die Sauerstoffzufuhr entsprechend regeln, damit genügend zur vollständigen Verbrennung vorhanden ist (7). Sobald letztere beendet ist, was man an der Zunahme der Gasblasen in der letzten Waschflasche erkennen kann, schaltet man den Strom aus und läßt dann noch etwa 10 Minuten Sauerstoff durch die Apparatur strömen, um sicher zu sein, daß alles gebildete Kohlendioxyd in die Natronkalkröhrchen gespült ist.

Jetzt wird die Sauerstoffzufuhr abgestellt, die Hähne des U-Rohres geschlossen, dieselben abgenommen und nachdem sie die Temperatur des Wägezimmers angenommen haben, gewogen. Gewichtszunahme mit 27,29 multipliziert und durch die Einwaage dividiert, ergibt Prozente Kohlenstoff (8).

B e m e r k u n g e n

(1) Den Sauerstoff noch mittels konz. Schwefelsäure und Chlorcalcium zu trocknen, ist nicht nötig, da es sich gezeigt hat, daß in feuchtem Sauerstoff die Verbrennung leichter vor sich geht. Man kommt in feuchtem Sauerstoff auch bei größeren Spänen mit niedrigen Temperaturen aus.

(2) Die Kohlenstoffbestimmungsöfen, die sog. Marsöfen, sind im allgemeinen mit zwei Silitstäben ausgerüstet im Gegensatz zu den Öfen für die Schwefelbestimmung, welche drei Heizstäbe besitzen. Da die Verbrennungstemperatur mit drei Stäben naturgemäß leichter erreicht wird als mit zwei, empfiehlt es sich, auch bei den C-Öfen drei Stäbe einzubauen. Hierbei werden die Stäbe nicht überlastet und besitzen eine längere Lebensdauer.

(3) Die Späne sollen gleichmäßig und nicht zu dick sein, da die dickeren Späne zu langsam verbrennen. Ferner ist zu berücksichtigen, daß bei Graugußproben die feineren Späne oft einen anderen Kohlenstoffgehalt haben als die gröberen. Bei diesen tritt leicht eine Entmischung des Graphits ein. Ist Entmischung eingetreten, sibt man das Material durch ein 900- und ein 2500-Maschensieb und verbrennt anteilmäßige Einwaagen.

(4) Schwer verbrennbare Stoffe, wie Ferrochrom, Ferromangan, Ferrosilicium, hochlegierte Stähle können nur mit Zuschlägen, die als Sauerstoffüberträger dienen, verbrannt werden. Als solche nimmt man entweder Kupferoxyd oder Bleioxyd, letzteres zieht jedoch leicht CO_2 an. Man kann aber auch reine Kupferspäne als Zuschlag verwenden, die dann auf dem Umwege über das Oxyd katalytisch wirken. Soll ohne Zuschlag verbrannt werden, so muß entweder die Sauerstoffgeschwindigkeit stark erhöht werden, oder man muß die Gase noch durch ein glühendes mit Kupferoxyd gefülltes Quarzrohr schicken. Ferrowolfram verbrennt auch ohne Zuschlag.

Häufig werden gute Verbrennungen erzielt, wenn als Zuschlag ein Normalstahl mit sehr geringem Kohlenstoffgehalt verwendet wird.

(5) Bei einer zu hohen Temperatur schmilzt das Eisen vorzeitig und schließt unverbrannten Kohlenstoff ein.

(6) Bei höherer Temperatur als 1150° kann sich Kohlenoxyd bilden. Es entsteht dadurch, daß bei der hohen Temperatur die Verbrennung so schnell vor sich geht, daß der Sauerstoff das Kohlendioxyd nicht verdrängen kann und das im Schiffchen weiter zurückliegende Metall

das Kohlendioxyd reduziert. Da Kohlenoxyd von Natronkalk nicht absorbiert wird, wird zu wenig Kohlenstoff gefunden. Für eine Verbrennung des Ferrosiliciums ist bei Verwendung eines Zuschlages eine Temperatur von 1100° und eine Verbrennungsdauer von 15 Minuten nötig. Ferrochrom braucht 1200° und 30 Minuten, wobei man die Probe in den heißen Ofen bringen muß. Ferrowolfram und Ferromolybdän brauchen ohne Zuschlag 900° und 15 Minuten und Ferrovandän 900° mit Zuschlag.

(7) Andererseits darf aber auch die Sauerstoffzufuhr nicht zu schnell erfolgen, weil sonst die Natronkalkröhrchen nicht in der Lage sind, die Kohlensäure zu absorbieren.

(8) Man darf die U-Röhrchen nicht unmittelbar vor dem Wägen mit einem Tuch oder Lederlappen abreiben, weil dabei leicht elektrische Aufladung eintritt und hierdurch die Wägung beeinflußt wird.

b) Volumetrisch. Die Apparatur ist dieselbe wie bei der gewichtsanalytischen, nur tritt an Stelle des U-Röhrchens eine mit einer Niveauflasche versehene Meßbürette und ein mit Kalilauge gefülltes Absorptionsgefäß. Die Einwaage bei der volumetrischen Bestimmung beträgt bei Stahl von 0,1—0,7 % C 1 g, bei höherem C-Gehalt 0,5 g. Von Roh- und Gußeisen nimmt man 0,25 g, wobei darauf zu achten ist, daß keine Entmischung der Späne stattfindet.

Hochlegierte Stähle bzw. Ferrolegierungen werden mit Zuschlag verbrannt (1).

Die Verbrennungstemperatur beträgt 1050 — 1350° . Sobald der Ofen diese Temperatur erreicht hat, leitet man für einige Sekunden Sauerstoff durch das Verbrennungsrohr, bringt das Schiffchen, das man schon im kälteren Teil des Rohres vorgewärmt hat, in den heißen Teil desselben und stellt die Verbindung nach der Meßbürette her. Das Sauerstoffventil öffnet man erst, nachdem die eingeführte Probe so weit erhitzt ist, daß die Verbrennung sofort beginnt. Während der Dauer der Verbrennung sollte nicht mehr Sauerstoff zugeführt werden als zu derselben verbraucht wird. Die richtige Geschwindigkeit ist eingehalten, wenn sich der Flüssigkeitsspiegel in der Erweiterung der Meßbürette während der Verbrennung nicht wesentlich senkt. Das Gasgemisch passiert, bevor es in die Meßbürette kommt, ein mit Watte lose gefülltes Kugelrohr, um mitgerissenes Eisenoxyd zurückzuhalten (2). Alsdann durchfließt es einen Kühler und gelangt in die Meßbürette, welche schwach mit Schwefelsäure angesäuerte 26proz. Kochsalzlösung enthält (3). Sobald der Wasserspiegel bis auf den Nullpunkt gesunken ist, schließt man gleichzeitig das Sauerstoffventil und den Dreiweghahn der Meßbürette. Nun entfernt man das Schiffchen aus dem Ofen, öffnet den Dreiweghahn nach dem mit 30proz. Kalilauge gefüllten Absorptionsgefäß und drückt das Gasgemisch durch Hochheben der Niveauflasche vollständig in die Pipette über. Durch Senken der Ni-

veaflasche wird es zurückgeholt. Die Gase werden ein zweites Mal in die Kalilauge geleitet und nach dem Zurückholen der Hahn geschlossen. Die Ablesung des Gasvolumens erfolgt, nachdem der Wasserspiegel der Bürette (4) mit dem der Flasche in gleiche Ebene gebracht und einige Sekunden gewartet worden ist. Die eingetretene Volumenverminderung auf 1 g berechnet, ergibt den prozentualen C-Gehalt. Da die Meßbürette bei 20° bzw. 16° und 760 Torr¹ geeicht ist, bedürfen bei einer erheblich von diesen Daten abweichenden Witterung die Ablesungen noch einer Korrektur. Und zwar findet man in der jedem Apparat beigegebenen Korrektortabelle den Faktor, mit welchem der abgelesene Wert multipliziert werden muß. Oder man findet aus dem Korrektionsdiagramm (5) den korrigierten C-Gehalt, indem man den Schnittpunkt der Temperaturlinie mit der Barometerstandlinie ermittelt. Von diesem Punkt aus begibt man sich nach rechts oder links, bis man die analytisch ermittelte Kohlenstofflinie trifft. Diesen neuen Schnittpunkt lotet man auf die Abszisse, hier kann der berichtigte Kohlenstoffgehalt abgelesen werden.

B e m e r k u n g e n

(1) Jedoch läßt sich nur im Ferrowolfram der Kohlenstoffgehalt mit genügender Genauigkeit gasanalytisch feststellen. Bei allen anderen Ferrolegierungen ist es ratsam, den Kohlenstoff gewichtsanalytisch zu bestimmen.

(2) Der Schwefelgehalt des Stahles ist unter normalen Umständen derart gering, daß es unnötig ist, eine das Schwefeldioxyd beseitigende Vorlage einzuschalten.

(3) Wird nur mit Schwefelsäure angesäuertes Wasser als Sperrflüssigkeit genommen, so fällt die erste Bestimmung nach der Einfüllung zu niedrig aus, da die Sperrflüssigkeit Kohlensäure absorbiert. Ebenso tritt die Gefahr der Abgabe oder Aufnahme von Kohlensäure auf, wenn Bestimmungen stark verschiedener Kohlenstoffgehalte aufeinanderfolgen.

(4) Um dem an der Wandung haftenden Wasser Zeit zum Nachlaufen zu lassen.

(5) Das Korrektionsdiagramm besteht eigentlich aus zwei Diagrammen, dem einen, welches aus Temperatur und Barometerstand besteht und an dessen Ordinate der Faktor, welcher sich aus Temperatur und Druck ergibt, abgetragen ist. Das zweite Diagramm hat die gleiche Y-Achse, jedoch als Abszisse die Kohlenstoffgehalte.

c) Kolorimetrisch (1). Zur Bestimmung von Kohlenstoff im Stahl mit weniger als 0,1 % C wiegt man 0,2 g in die sog. Eggertzschen Röhrrchen (2). Genau dieselbe Einwaage nimmt man von

¹ Nach DIN 1314 ist 1 Torr = 1 mm Quecksilber.

einer Normalstahlprobe, deren Kohlenstoffgehalt etwa 0,065 % beträgt (3). In jedes Röhrchen gibt man dann 5 ccm Salpetersäure 1,2 (4), erhitzt die Röhrchen im Wasserbade so lange, bis keine nitrosen Gase mehr entweichen und läßt sie abkühlen (5). Nun verdünnt man die Lösungen in den verschiedenen Röhrchen so weit, daß ihr Farbton mit dem des Normalstahles übereinstimmt. Zum besseren Erkennen der Farbe stellt man die Röhrchen in das dafür vorgesehene Gestell mit einer Milchglasscheibe und bringt die zu untersuchende Probe einmal links und einmal rechts neben die Normalstahllösung. Bei übereinstimmendem Farbton verhalten sich die Kohlenstoffgehalte der beiden Stahlproben wie die Kubikzentimeter. Hat man z. B. einen Normalstahl von 0,065 % auf 13 ccm verdünnt und liest bei der zu untersuchenden Probe 10 ccm ab, so gilt

$$13 : 10 = 0,065 : x$$

$$x = \frac{0,065 \cdot 10}{13} = 0,05 \% \text{ C.}$$

Bemerkungen

(1) Der Kohlenstoff kann im Stahl in zwei verschiedenen Formen vorkommen. Einmal als chemische Verbindung Fe_3C , also als Karbid, und einmal in gelöster Form, der sog. Härtungskohle. In ersterer Form liegt der Kohlenstoff in allen langsam abgekühlten Proben vor. In allen rasch abgekühlten, also gehärteten Proben ist er in der zweiten Form enthalten. Da sich beim Lösen in heißen Säuren die Härtungskohle in Form von Dinitroverbindungen niederer Kohlenwasserstoffe verflüchtigt, beruht der Farbenvergleich nur auf dem Gehalt an Karbidkohle, denn der gebundene Kohlenstoff löst sich unter Bildung von Dinitroverbindungen höherer Kohlenwasserstoffe, welche die Lösung braun färben. Man kann also in einem gehärteten Stahl den Kohlenstoffgehalt nicht kolorimetrisch bestimmen. Wird aber ein gehärteter Stahl durch Erwärmen angelassen, vergütet oder ausgeglüht, so kann je nach dem Grad der Erwärmung die Härtungskohle wieder mehr oder weniger in Karbidkohle umgewandelt werden. Es ist daher von großer Wichtigkeit, daß nur solche Stähle miteinander verglichen werden, die in ausgeglühtem (normalisiertem) Zustand vorliegen. Mit Chrom, Nickel, Wolfram usw. legierte Stähle können nicht kolorimetrisch untersucht werden, da diese Legierungsbestandteile den Farbton verändern. Wegen des unlöslichen Graphit- bzw. Temperkohlegehaltes können Roh- und Gußeisenproben auf diese Art ebenfalls nicht untersucht werden.

(2) Man achte darauf, daß die Röhrchen aus ganz farblosem Glas hergestellt sind und die lichte Weite wie die Wandstärke bei allen gleich ist.

(3) Es geht nicht an, eine Normalstahlprobe für alle Kohlenstoffgehalte zu benutzen, um etwa durch starkes Verdünnen die gewünschten Kohlenstoffgehalte zu erhalten. Man muß vielmehr für etwa 0,05, 0,10, 0,15, 0,20, 0,25 % Kohlenstoff usw. Normalstähle benutzen, die möglichst in der Nähe des gesuchten Kohlenstoffgehaltes liegen. Ebenso darf man zur Normalstahlprobe nur einen Stahl derselben Herstellungsart benutzen, also nicht etwa Bessemerstahl mit Martinstahl vergleichen wollen.

(4) Die Salpetersäure muß frei von Salzsäure sein, weil Eisenchlorid die Lösung gelblich färbt.

(5) Die Abkühlung der Röhren nimmt man am besten unter Lichtabschluß vor. Dem direkten Sonnenlicht dürfen die Lösungen niemals ausgesetzt sein, da sie sonst gebleicht werden. Am richtigsten ist es, die Normalstahlösung bei jeder Bestimmung neu herzustellen.

Graphit

1 g der Probe wird im 200-ccm-Becherglas mit etwa 25 ccm Salpetersäure 1,2 vorsichtig gelöst, wobei man das Auflösungsgefäß in kaltes Wasser stellt. Danach erhitzt man etwa 1—2 Stunden auf dem Wasserbad. Enthält die Probe viel Silicium, so gibt man zur Zerstörung der Kieselsäure einige Tropfen Flußsäure hinzu und filtriert durch Asbestfilter (1) den Graphit ab, wäscht mit kalilaugehaltigem, dann mit salzsäurehaltigem und zum Schluß mit reinem, kaltem Wasser gut aus. Hierauf bringt man den auf dem Asbest befindlichen Graphit verlustlos in ein Schiffchen, trocknet bei 110° im Trockenschrank und bestimmt den Kohlenstoff gewichtsanalytisch.

Bemerkungen

(1) Der Asbest, den man zur Herstellung des Filters benutzt, muß vorher ausgeglüht werden.

Silicium

a) **Stahl.** Man löst 4,6720 g im 400-ccm-Becherglas hoher Form in 50 ccm Salzsäure 1,19, dampft nach dem Lösen zur Trockne ein und erhitzt, bis der Rückstand sammetartig rotbraun ist (1). Nachdem man etwa 1 Stunde bei 130° geröstet hat, läßt man erkalten und nimmt den Rückstand mit 30 ccm Salzsäure 1,12 auf, erwärmt bis zur Lösung der basischen Chloride (2) und verdünnt mit etwa 120 ccm heißem Wasser. Dann läßt man kurz aufkochen (3) und filtriert durch 11 cm (4) Schwarzbandfilter. Der Niederschlag wird zunächst mit heißem salzsäurehaltigem Wasser 1:10 eisenfrei (5) und dann mit reinem Wasser salzsäurefrei gewaschen. Man verascht vorsichtig (6), glüht (7) dann über dem Gebläse oder besser in der Muffel und wägt. Auswaage 10 = % Si.

b) Roh- und Gußeisen und Siliciumstahl. Von grauem Roheisen und Siliciumstahl werden 1 g, von weißem Roheisen 2 g in einem 400-ccm-Becherglas hoher Form in 30 ccm Salzsäure 1,19 bei aufgelegtem Uhrglas auf dem Asbestdrahtnetz über der vollen Flamme eines Bunsenbrenners gelöst. Sobald alles gelöst ist, werden 15 ccm verd. Schwefelsäure hinzugegeben und bei abgenommenem Uhrglas bis zum Entweichen der Schwefelsäure eingedampft. Die Probe wird nach dem Erkalten mit etwas kaltem Wasser verdünnt und nach Zugabe von 5—10 ccm Salzsäure 1,19 mit warmem Wasser auf etwa 100 ccm verdünnt. Die weitere Behandlung ist genau so wie bei Stahl.

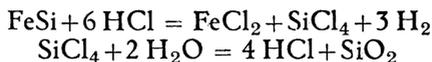
$$\frac{\text{Auswaage} \cdot 46,72}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Si.}$$

Ist die Kieselsäure nicht rein weiß, so muß sie mit Flußsäure abgeraucht werden. Zu diesem Zweck wird die im Platintiegel veraschte und gewogene Kieselsäure zunächst mit Wasser befeuchtet, dann mit etwas verdünnter Schwefelsäure (8) versetzt und hierauf 5 ccm reine Flußsäure zugegeben. Die Säuren werden vorsichtig verdampft und der Tiegel nach nochmaligem Glühen zurückgewogen. Der durch das Abrauchen bedingte Gewichtsverlust entspricht der vorhandenen Kieselsäure.

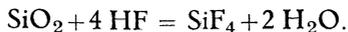
$$\frac{\text{Gewichtsverlust} \cdot 46,72}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Si.}$$

Chemischer Vorgang

Beim Lösen des Stahles in Salzsäure entstehen sehr wahrscheinlich aus dem Eisensilicid vor der Bildung von Siliciumdioxyd leicht zersetzliche flüchtige Zwischenprodukte, die jedoch im Augenblick des Entstehens mit stets anwesendem Wasser Siliciumdioxyd bilden.



Beim Abrauchen verflüchtigt sich die Kieselsäure unter Bildung von gasförmigem Siliciumtetrafluorid und Wasser.



Bemerkungen

(1) Das entstehende Siliciumdioxyd bleibt in der sauren Lösung (besonders in salpetersaurer) in erheblicher Menge als Kolloid gelöst. Erst durch Erhitzen des beim Eindampfen verbleibenden Rückstandes auf

mindestens 130° geht Siliciumdioxid in die unlösliche Form der kristallisierten Kieselsäure über und kann durch Auswaschen mit Salzsäure von den löslichen Chloriden der übrigen Metalle getrennt werden.

(2) Will man im Siliciumfiltrat Nickel bestimmen, so oxydiert man nach dem Aufnehmen mit Salzsäure durch tropfenweisen Zusatz von Salpetersäure.

(3) Langes Kochen und Stehenlassen ist zu vermeiden, da sonst Kieselsäure zum Teil wieder kolloidal in Lösung gehen kann.

(4) Bei genauer Siliciumbestimmung ist es erforderlich, das Filtrat nochmals einzudampfen und zu rösten. Das Waschwasser einzudampfen ist aber nicht nötig.

(5) Es ist zweckmäßig, durch Prüfung mit Ammonrhodanid sich von der Eisenfreiheit des Waschwassers zu überzeugen.

(6) Man muß vorsichtig veraschen, weil sonst durch das Verstäuben von Kieselsäure bei raschem Anheizen des Tiegels Verluste entstehen können, denn das geschrumpfte Kieselsäure-Gel wird beim Herabfallen des verkohlenden Filters auf die glühende Platinfläche durch das plötzlich entweichende Wasser explosionsartig auseinander getrieben. Es empfiehlt sich daher, den Tiegel mit dem Kieselsäurefilter auf dem Asbestdrahtnetz zu trocknen, bis das Filter vollständig verkohlt ist. Bei graphithaltigen Proben muß auch noch aus einem anderen Grunde das Veraschen mit allmählich gesteigerter Flamme erfolgen, denn bei zu schroffer Erhitzung bildet sich eine allotrope Modifikation des Graphits, die schwer verbrennlich ist.

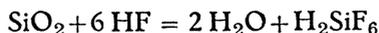
(7) Da beim Lösen in Salzsäure nicht alles Silicium als Kieselsäure abgeschieden wird, sondern ein Teil in anderer Bindung (als Siloxan, d. h. Silikoameisensäureanhydrid $H_2Si_2O_3$) zurückbleibt, muß durch sorgfältiges Glühen unter Luftzutritt alles Silicium in Kieselsäure übergeführt werden. Dem Vorhandensein dieses Körpers ist es auch zuzuschreiben, daß bei der Siliciumbestimmung durch zu langes Auswaschen mit heißem Wasser Verluste entstehen, da das hierbei gebildete Kieselsäureanhydrid als hochdisperses Sol vom Filter nicht zurückgehalten wird.

(8) Der Zusatz von Schwefelsäure beim Abrauchen muß erfolgen, um:

a) die Bildung flüchtiger Fluoride zu vermeiden, daher richtet sich die Menge der Schwefelsäure nach der Menge der vorhandenen Verunreinigungen und nicht nach der Menge des vorhandenen Siliciumdioxids. Zu geringer Schwefelsäurezusatz würde bei Gegenwart von Aluminium-, Chrom-, Titan-, Vanadinoxyde usw. durch teilweises

Verflüchtigen der Fluoride dieser Metalle zu Gewichtsverlusten führen und damit zu hohe Siliciumwerte zur Folge haben.

b) die Kieselsäure vollständig zu verflüchtigen, denn von wäßriger Flußsäure wird die Kieselsäure bzw. das Anhydrid unter Bildung von Kieselfluorwasserstoffsäure gelöst:



Beim Verdampfen dieser Lösung entweichen Fluorwasserstoff und Fluorsilicium unter Hinterlassung von geringen Mengen Kieselsäure, weil das Fluorsilicium durch Wasser hydrolytisch gespalten wird. Will man daher die Kieselsäure durch Flußsäure vollständig verflüchtigen, so muß durch Schwefelsäurezusatz die hydrolytische Wirkung des Wassers aufgehoben werden.

Um das Abrauchen zu beschleunigen, bringt man nach Zusatz von Schwefelsäure und Flußsäure ein geeignetes großes quantitatives Filter so in den Tiegel, daß es mit der Flüssigkeit in Berührung kommt. War die Menge der Kieselsäure gering und hat man dementsprechend nur wenig Säure zusetzen müssen, so wird dieselbe vom Filter vollkommen aufgesaugt, und man kann mit dem Tiegel gleich auf den Brenner gehen. Bei größerer Säuremenge muß man allerdings erst eindunsten, jedoch wird der Verdampfungsvorgang beschleunigt, weil das Filter die Oberfläche vergrößert.

Mangan

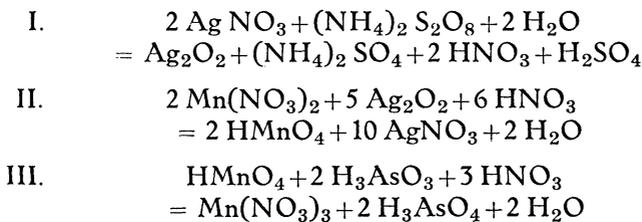
a) Nach SMITH für Stahl mit Mangangehalt unter 1,2 %. 0,2 g Späne (1) werden im 300-ccm-Erlenmeyerkolben in 15 ccm Salpetersäure 1,2 gelöst. Zur Vertreibung der Stickoxyde erhitzt man und dampft ziemlich weit ein. Nach dem Zusatz von 50 ccm Silbernitratlösung $n/50$ und 15 ccm Ammoniumperoxydisulfat (2) wird vorsichtig auf etwa 60° (3) erwärmt. Nach etwa 5 Minuten wird die Lösung abgekühlt, dann auf 120—130 ccm verdünnt und mit arseniger Säure möglichst rasch unter stetem Umschwenken (4) bis zum Umschlag der roten Farbe in Gelbgrün titriert.¹

Chemischer Vorgang

Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß Mangan(II)salze in salpetersaurer Lösung durch Ammoniumperoxydisulfat in Gegenwart von Silbernitrat zu Übermangansäure oxydiert werden. Die entstandene Übermangansäure kann durch eine Lösung von arseniger Säure wieder zu Mangan(II)salz reduziert werden.

¹ Die Berechnung des Mangangehaltes ist im Abschnitt Lösungen beschrieben.

Die chemischen Gleichungen lauten:



Bei Abwesenheit von Silbersalz geht das Mangan vollständig in Superoxyd über. Das Silbersalz wirkt also nur als Sauerstoffüberträger, indem sich Silberperoxyd bildet.

Bemerkungen

(1) Man darf namentlich bei chromhaltigem Material keine blau angelaufenen Späne verwenden, weil sich dieselben in Salpetersäure 1,2 nicht lösen. Evtl. muß man die Salpetersäure noch mehr verdünnen.

(2) Zu beachten ist, daß die Versuchsbedingungen streng eingehalten werden, weil ein Zuviel an Persulfat-, Silbernitrat- und Salpetersäurezusatz durch Mehrverbrauch an arseniger Säure ein falsches Ergebnis bewirkt.

(3) Die Lösung darf nicht kochen, da sonst das Persulfat zu früh zerstört wird.

(4) Man erhält bei Zusatz von arseniger Säure ohne gleichzeitiges Umschwenken falsche Resultate.

b) VOLHARD-Methode (1) für Stähle mit über 1,2 % Mangan und legierte Stähle. Man löst 1—4 g Stahl bzw. Roheisen (2) im 400-ccm-Becherglas mit 30—70 ccm Salpetersäure 1,2 und setzt nach dem Lösen 10 ccm Salzsäure 1,19 hinzu. Sobald das Chlor verkocht ist, spült man in einen 1000 ccm fassenden Meßkolben und gibt so lange aufgeschlammtes Zinkoxyd (für Herstellung wird Zinkoxyd indifferent gegen KMnO_4 in der fünffachen Menge kochendem Wassers aufgeschlammmt) zu, bis Eisen, Chrom, Wolfram usw. ausgefällt sind und der Niederschlag gerinnt (3). Hierauf kühlt man ab, füllt bis zur Marke auf, schüttelt gut durch, filtriert durch ein trockenes Faltenfilter in einen trockenen Kolben und nimmt je nach der Art des Untersuchungsmaterials 100 bis 500 ccm in einen 1000-ccm-Erlenmeyerkolben ab, verdünnt auf etwa 500 ccm (4), erhitzt zum Sieden (5) und titriert siedend heiß mit Permanganat bis zur schwachen Rosafärbung (6). Bei der Titration muß man stark schütteln, weil sonst im

Niederschlag ein Teil der Lösung eingeschlossen bleibt und sich der Reaktion entzieht. Berechnung:

$$\frac{\text{Verbrauchte ccm KMnO}_4 \cdot \text{Mn} \cdot \text{Faktor}^1}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Mn}$$

Chemischer Vorgang

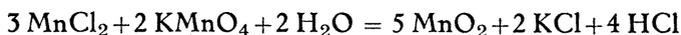
Das vorhandene Eisen wird durch das Zinkoxyd als Hydroxyd gefällt:



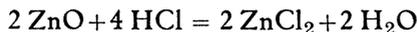
ebenso Chrom:



Das Mangan(II)salz wird durch das Permanganat zu Mangansuperoxyd oxydiert, wobei das Permanganat zu Mangansuperoxyd reduziert wird.

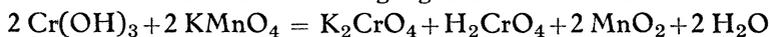


Die entstehende Solzsäure bildet mit dem überschüssigen Zinkoxyd Zinkchlorid.



Bemerkungen

(1) Die Volhard-Wolff-Methode, bei der die Zinkoxydausfällung nicht abfiltriert wird, kann nicht zur völlig einwandfreien Bestimmung von Manganwerten verwendet werden, da schon geringe Mengen störender Stoffe, wie Kobalt, Chrom, Wolfram, Molybdän und Vanadin, die in allen Roheisen- und Stahlsorten vorkommen, bei diesem Verfahren mittitriert werden, also einen — besonders bei niedrigem Mangangehalt fühlbaren — zu hohen Permanganatverbrauch verursachen und deshalb einen zu hohen Mangangehalt vortäuschen:



(2) Die zu titrierende Substanzmenge ist aus folgender Tabelle zu ersehen.

Material	Mn-Gehalt %	Einwaage g	Titrationmenge
Stahl und Eisen	bis 2	4	2 Proben mit je 1 bzw. 2 g
Stahleisen	2— 5	4	3 " " " 1 g
Spiegeleisen	8—12	2	3 " " " 0,5 g
Ferro-Mangan	30—85	1	3 " " " 0,1 g

Man titriert die erste Probe durch Zusatz von größeren Mengen Permanganat, um die ungefähre Anzahl Kubikzentimeter zu ermitteln,

¹ Die Ermittlung des Faktors ist im Abschnitt Lösungen beschrieben.

die zweite und dritte Probe dient zur genauen Bestimmung des Permanganatverbrauches.

(3) Bei ungenügendem Zinkoxydzusatz erscheint die Lösung noch gelb. War zuviel zugegeben, so ist sie milchig, und der Niederschlag verliert seine dunkelbraune Farbe. In diesem Falle fügt man einige Tropfen verdünnter Salpetersäure zu, bis die Lösung wieder klar und der Niederschlag seine ursprüngliche Farbe zurückerhalten hat.

(4) Man nimmt möglichst viel Flüssigkeit, damit sich dieselbe beim Titrieren nicht zu schnell abkühlt, da sich gezeigt hat, daß nur kochende oder nahezu kochende Lösungen den höchsten Verbrauch an Permanganat zeigen. Jedenfalls darf die Temperatur der zu titrierenden Lösung nicht unter 80° C sein.

(5) Bei niedrigem Mangan Gehalt empfiehlt es sich, beim Titrieren etwas Zinkoxyd zuzufügen. Der entstehende Braunsteinniederschlag setzt sich dann schneller ab und die Rosafärbung tritt deutlicher in Erscheinung.

(6) Es ist nicht gleichgültig, ob die Permanganatlösung in mehrmaligen Absätzen zugesetzt wird, oder ob die Lösung während des Einfließens der Titerlösung beständig umgeschüttelt wird, in beiden Fällen ist der Verbrauch ein geringerer. Fügt man die durch den Vorversuch ermittelte Permanganatmenge auf einmal aus der Bürette hinzu, so ergibt sich ein höherer Permanganatverbrauch, wenn die Lösung erst zum Schlusse kräftig geschüttelt wird. Die so erhaltenen Werte kommen dem theoretischen Wert am nächsten (und decken sich fast mit denen, bei welchen das Permanganat im Überschuß zugesetzt und zurücktitriert wird). Nach jedesmaligem Zusatz von Titerflüssigkeit und nachfolgendem Umschütteln läßt man den Niederschlag ein wenig absitzen, d. h. nur so viel absitzen, daß man die Farbe der überstehenden Flüssigkeit beurteilen kann.

c) Mangan im Kobaltstahl. Die Volhard-Methode liefert bei Gegenwart von Kobalt zu hohe Werte, da zweiwertiges Kobalt in neutraler oder alkalischer Lösung durch Kaliumpermanganat in dreiwertiges übergeführt wird, ferner stört aber auch die Kobaltfarbe. Man verfährt dabei wie folgt:

Vom Zinkoxydfiltrat der Volhard-Methode nimmt man 2 g ab, setzt etwa 10 ccm Salzsäure zu und dampft zur Verringerung der Flüssigkeit etwas ein. Dann fällt man mit Ammoniak und Brom das Mangan aus. Nach dem Aufkochen läßt man absitzen und filtriert durch ein 11 cm qualitatives Filter. Der Niederschlag wird mit einigen Kubikzentimetern verdünnter Schwefelsäure, der man etwas Wasserstoff-superoxyd zugesetzt hat, vom Filter gelöst und dieses gut ausgewaschen. Die Lösung kocht man zur Zerstörung des Wasserstoff-superoxydes und arbeitet dann weiter wie bei der Manganbestimmung nach Smith.

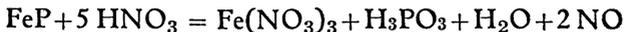
Phosphor

a) Im Stahl. Man löst 4 g Stahl in einem 500-cm-Erlenmeyerkolben mit 60 ccm Salpetersäure 1,2 (1) und oxydiert nach dem Entweichen der nitrosen Gase mit 5 ccm Kaliumpermanganat durch mindestens 5 Minuten währendes Kochen. Das ausgeschiedene Mangansuperoxyd wird durch tropfenweises Zugabe von Salzsäure 1,12 (2) in Lösung gebracht. Nun dampft man so weit ein, daß die Oberfläche der Flüssigkeit einen irisierenden Schimmer zeigt (3) und gibt 20 ccm Ammoniumnitratlösung zu (4). In der Lösung, die 60–70° heiß sein soll, wird durch Zugabe von 50 ccm Ammoniummolybdat durch kräftiges Schütteln Ammoniumphosphormolybdat (5) ausgefällt. Nachdem man mindestens 1 Stunde unter öfterem Umschütteln bei etwa 40° (6) hat absetzen lassen, wird durch ein 11 cm qualitatives Filter mit etwas Filterschleim filtriert und mit Wasser, das 5 g neutrales Kaliumsulfat, Natriumsulfat oder Kaliumnitrat im Liter enthält, säurefrei gewaschen. Das Filter mit dem gelben Niederschlag wird in den ebenfalls eisen- und säurefrei gewaschenen Fällungskolben zurückgebracht, mit neutralem (7) Wasser aufgeschlämmt und mit einer abgemessenen Menge Natronlauge, von der 1 ccm = 0,025 % Phosphor entspricht, gelöst. Nachdem man das Filter gut zerschlagen und die Natronlauge etwa 10 Minuten hat einwirken lassen, wird der Natronlaugeüberschuß nach Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthalein mit einer gleichwertigen Schwefelsäurelösung zurücktitriert.

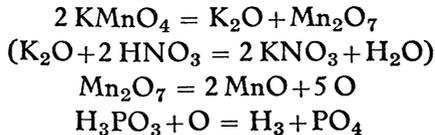
$$\frac{\text{Verbrauchte ccm NaOH} \cdot 0,025}{\text{Einwaage}} = \% \text{ P}$$

Bemerkungen

(1) Beim Lösen des Eisens in Salzsäure entweicht Phosphorwasserstoff; man darf daher zur Phosphorbestimmung nur in Salpetersäure lösen. Da sich beim Lösen des Eisens in Salpetersäure nicht sämtliches Phosphid in Phosphorsäure verwandelt



muß die entstandene phosphorige Säure mit Kaliumpermanganat zu Phosphorsäure oxydiert werden.



Gleichzeitig werden dadurch organische Stoffe, welche die Fällung verhindern, zerstört, z. B. die durch Auflösen kohlenstoffhaltigen Eisens

entstehenden organischen Substanzen, ebenso der in Salpetersäure sich lösende Karbidkohlenstoff.

(2) Man darf keinen Überschuß von Salzsäure haben, daher gibt man in die auf der Flamme kochende Lösung die Salzsäure tropfenweise zu, auch durch Kaliumoxalat kann das Mangansuperoxyd in Lösung gebracht werden, auch hier darf kein Überschuß vorhanden sein, weil auch die Oxalsäure beim Fällen stört.

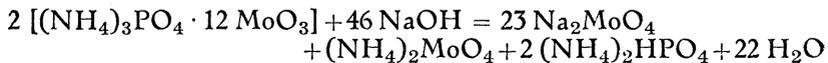
(3) Möglichst weitgehende Einengung der Flüssigkeit ist für die schnelle Ausfällung nötig.

(4) Der Zusatz von Ammoniumnitrat bewirkt schnelles und quantitatives Ausfällen. Bei Gegenwart von freier Salzsäure ist der Zusatz von Ammoniumnitrat nötig. *Überschüssiges Ammoniumnitrat begünstigt Mitfällen von Molybdänsäure.*

(5) Ammoniummolybdat und Phosphorsäure bilden Ammoniumphosphormolybdat:



Ammoniumphosphormolybdat und Natronlauge gibt Natrium-Ammoniumphosphormolybdat:



Nach obiger Gleichung entsprechen 2 P = 16 NaOH = 23 H₂SO₄.

(6) Beim Erhitzen über 60° scheidet sich freie Molybdänsäure aus.

(7) Da destilliertes Wasser nie neutral ist, muß dasselbe nach Zusatz einiger Tropfen Phenolphthalein mit der für die Phosphorbestimmung benutzten Natronlauge bis zum Umschlag in Rot versetzt werden.

b) Phosphor im Stahl mit mehr als 0,5 % Silicium. 4 g der Probe werden im 500-ccm-Erlenmeyerkolben mit 60 ccm Salpetersäure 1,2 gelöst. Nach dem Entweichen der nitrosen Gase werden 20 ccm Salzsäure 1,19 und etwa 10 Tropfen Flußsäure zugesetzt. Man dampft auf ein Volumen von etwa 20 ccm ein (bis sich eben noch keine Eisensalze ausscheiden), gibt 80 ccm Salpetersäure 1,4 hinzu und dampft nochmals auf kleines Volumen herunter. Jetzt werden 50 ccm Salpetersäure 1,2 hinzugegeben und mit 5 ccm Permanganat oxydiert und wie üblich weiter behandelt.

c) Phosphor im Roheisen in Anwesenheit von Graphit. 2 g in einem 200-ccm-Becherglas mit 50 ccm Salpetersäure 1,2 lösen. Nach dem Entweichen der nitrosen Gase 20 ccm Salzsäure 1,19 und etwa 10 Tropfen Flußsäure zugeben. Man dampft so weit ein, daß sich gerade noch keine Eisensalze ausscheiden (etwa 20 ccm), gibt 80 ccm

Salpetersäure 1,4 hinzu und dampft abermals auf kleines Volumen. Hierauf spült man mit Salpetersäure 1,2 in einen Meßkolben mit 100 ccm Inhalt, füllt mit Salpetersäure 1,2 bis zur Marke auf, filtriert durch ein trockenes Filter und nimmt 50 ccm = 1 g in einen 500-ccm-Erlenmeyerkolben ab. Von Roheisen mit einem Phosphorgehalt über 1 %, z. B. Luxemburger, nimmt man nur 25 ccm = 0,5 g ab. Diese kocht man auf, oxydiert mit 10 ccm Permanganatlösung und zerstört nach mindestens 10 Minuten langem Kochen den ausgeschiedenen Braunstein durch tropfenweisen Zusatz von Salzsäure und arbeitet weiter wie bei Stahl beschrieben.

d) Phosphor im legierten Stahl. I. Nickel-Chrom-Stähle lösen sich nur dann in Salpetersäure, wenn der Nickelgehalt etwa dreimal so groß ist wie der Chromgehalt. Bestimmung wie üblich.

II. Chromlegierte Stähle (0,5—2,0 %) lösen sich nicht vollständig in Salpetersäure 1,2, aber in Salpetersäure geringerer Konzentration, vorausgesetzt, daß keine blau angelaufenen Späne verwendet werden.

Höher chromlegierte Stähle werden in Salzsäure und Salpetersäure gelöst, tief abgedampft, neutralisiert, Salpetersäure zugesetzt und wie üblich weiter behandelt.

III. Vanadin (1) allein: Lösen und behandeln wie üblich. Nach Zugabe von Ammoniumnitrat auf Zimmertemperatur abkühlen, 15 ccm Hydroxylaminchlorhydratlösung zusetzen (100 g in 1 l Wasser gelöst). Auf 30—35° erwärmen und weitere 5 ccm Hydroxylaminchlorhydratlösung zufügen. Mit 50 ccm Molybdänlösung fällen wie üblich, jedoch 2 Stunden unter öfterem Schütteln absitzen lassen.

IV. Wolfram und Vanadin: Bei Anwesenheit von Wolfram (2) muß dasselbe zunächst als Wolframsäure abgeschieden werden. Man verfährt wie folgt: Man löst 2 g im 400-ccm-Becherglas in 60 ccm Salpetersäure 1,2, dampft zur Trockne bis zum Auftreten der rotbraunen nitrosen Gase ein und nimmt nach dem Erkalten mit Salzsäure 1,19 auf, wobei zunächst die Wolframsäure in Lösung geht. Bei weiterem Erhitzen scheidet sich die Wolframsäure arsen-, phosphor- und vanadinfrei ab. Man dampft bis auf etwa 20 ccm Flüssigkeit ab, verdünnt mit 50 ccm Wasser, kocht auf und filtriert durch ein 11-cm-Weißbandfilter mit Filterschleim. Nachdem man mit wenig salzsaurem Wasser gewaschen hat, neutralisiert man, gibt 20 ccm Salpetersäure 1,4 hinzu und dampft zur Sirupdicke ein. Nach Zugabe von Ammoniumnitrat erfolgt die Fällung im vanadinfreien Stahl wie üblich und in vanadinhaltigen Werkstoffen wie bei Vanadinstahl.

V. Phosphor in mit Vanadin und Titan legierten Stählen:

Nach dem Lösen wird zur Trockne verdampft und die Nitrate durch schwaches Rösten zerstört. Man läßt erkalten, nimmt mit 30 ccm Salzsäure 1,19 auf und kocht. Mit 50 ccm Wasser wird verdünnt und

die titanhaltige Kieselsäure, die noch Phosphor enthält, abfiltriert. Das mit salzsäurehaltigem Wasser eisenfrei gewaschene Filter wird verascht und mit Schwefelsäure und Flußsäure abgeraucht. Der Rückstand wird mit Natriumkarbonat (nicht imt Natrium-Kaliumkarbonat) aufgeschlossen und mit heißem Wasser ausgelaugt, Eisenoxyd, Titansäure und Natriumtitanat abfiltriert und mit sodahaltigem Wasser gewaschen. Das Filtrat mit dem ersten, noch titanhaltigen, das inzwischen eingedampft ist, vereinigen und schwach ammoniakalisch machen. Das ausgeschiedene Eisenhydroxyd mit Salpetersäure in Lösung bringen und 5 ccm Salpetersäure 1,4 im Überschuß hinzugeben.

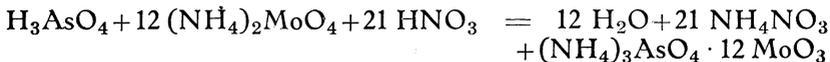
Bei Anwesenheit von Vanadin wird in die auf Zimmertemperatur abgekühlte Lösung 15 ccm Hydroxylaminchlorhydratlösung gegeben, auf 30—35° erwärmt und weitere 5 ccm Hydroxylaminchlorhydratlösung zugesetzt und die Phosphorsäure mit 50 ccm Molybdänlösung gefällt. Der noch titanhaltige Niederschlag, der 2 Stunden abgesehen hat, wird filtriert, einige Male mit Wasser, das 2 % Salpetersäure 1,4 enthält, gewaschen und der Niederschlag in warmem, verdünntem Ammoniak gelöst, neutralisiert und nach Zugabe von 5 ccm Salpetersäure 1,4 im Überschuß erneut gefällt.

Bei Abwesenheit von Vanadin fällt man die Phosphorsäure bei 50—60° mit 50 ccm Molybdänlösung und läßt 1 Stunde absitzen. Den noch titanhaltigen Niederschlag wie oben mit 2proz. Salpetersäure waschen, in Ammoniak lösen und wieder fallen.

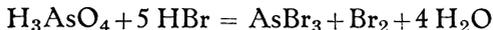
VI. Bei Stählen, die Wolfram, Titan und Vanadin enthalten, werden 2 g im 500-ccm-Erlenmeyerkolben in Salpetersäure 1,2 gelöst, zur Trockne verdampft und die Nitrate durch schwaches Rösten zerstört, der Rückstand wird mit 30 ccm Salzsäure aufgenommen und gekocht. Nachdem mit 50 ccm Wasser verdünnt ist, wird die titanhaltige Wolfram- und Kieselsäure, die noch Phosphor enthält, durch ein 11-cm-Weißbandfilter mit Filterschleim abfiltriert. Mit heißem, salzsäurehaltigem Wasser eisenfrei gewaschen. Der veraschte Rückstand wird nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure und Flußsäure mit Natriumkarbonat aufgeschlossen und in heißem Wasser gelöst. Eisenoxyd und Titansäure filtriert und mit sodahaltigem Wasser gewaschen. Das Filtrat schwach salzsauer gemacht, auf ein kleines Volumen eingengt, ammoniakalisch gemacht und ein Drittel des Volumens Ammoniak zugefügt. Man erhitzt zum Kochen und gibt tropfenweise so lange neutrale Magnesialösung hinzu (50 g kristallisiertes $MgCl_2$ und 150 g NH_4Cl auf 1000 ccm Wasser), als sich noch ein Niederschlag ausscheidet. Die Fällung muß unter häufigem Umrühren abkühlen und kann frühestens nach vierstündigem Stehen durch qualitatives 11-cm-Filter mit Filterschleim filtriert werden. Nachdem mit verdünntem Ammoniak chlorfrei gewaschen ist, wird der Niederschlag in Salpetersäure gelöst, die Lösung mit dem Filtrat der Wolframsäure, das Titan

und Vanadin enthalten kann, vereinigt und schwach ammoniakalisch gemacht. Die Phosphorsäure wird dann weiter wie bei Titan-Vanadin beschrieben behandelt.

VII. Arsen wird durch das Molybdat mit ausgefällt.



Man muß daher das Arsen vor der Phosphorfällung durch Eindampfen der Lösung mit Bromwasserstoff als Arsentribromid verflüchtigen.



B e m e r k u n g e n

(1) Vanadin ist an der Orangefärbung des Molybdänniederschlages zu erkennen.

(2) Reine Wolframstähle bis zu 5 % lösen sich bei 4 g Einwaage in der Regel in Salpetersäure vollständig ohne Abscheidung der Wolframsäure, vorausgesetzt, daß keine blau angelaufenen Späne verwendet werden. Dasselbe geschieht auch öfter bei Stählen mit 3,5 % Chrom und 10—12 % Wolfram. In solchen Fällen kann Phosphor wie üblich gefällt werden; man muß jedoch darauf achten, daß sich die Wolframsäure nicht noch im Laufe des Eindampfens ausscheidet, die Lösung also nach dem Oxydieren mit Kaliumpermanganat und Lösen des Braunsteins mit Salzsäure vollkommen klar ist.

e) Phosphor-Schnellbestimmung mit der Phosphor-Zentrifuge (1).
1,2 g Späne werden im 300-ccm-Erlenmeyerkolben mit 25 ccm Salpetersäure 1,2 übergossen. Nachdem die erste, heftige Einwirkung der Säure vorüber ist, wird 5 Minuten lang gekocht. Ohne das Kochen zu unterbrechen, setzt man 5 ccm Kaliumpermanganatlösung (40 g KMnO_4 in 1 l Wasser gelöst) hinzu und kocht, bis die Flüssigkeit schokoladenbraun geworden ist. Nun werden vorsichtig etwa 3 ccm Salzsäure 1,12 *tropfenweise* zugegeben (*ein Überschuß von Salzsäure ist zu vermeiden*), bis aller Braunstein gelöst ist, und bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Zu der dickflüssigen klaren Lösung werden 25 ccm Ammoniumnitrat (1 : 1) zugegeben und auf 50° C abgekühlt.

In das Schleudergefäß gießt man 20 ccm Molybdänlösung, die vorher auf 50° C angewärmt wurde, dann die 50° C warme Eisenlösung und spült den Kolben zweimal mit je 10 ccm der erwärmten Molybdänlösung aus. Nach kräftigem Durchschütteln werden die Schleudergefäße in die Schleudermaschine eingesetzt und dieselbe eingeschaltet. Nach Ablauf von 2 Minuten schaltet sich der Motor selbsttätig aus (2).

Bei einer Einwaage von 1,2 g entspricht jeder Teilstrich am Schleudergefäß 0,01 % Phosphor.

Bemerkungen

(1) Da bei dem Schleuderverfahren die Menge des Phosphors aus der Menge des Phosphorammonmolybdätniederschlag berechnet wird, kann die Bestimmung nur in unsilicierterem Material durchgeführt werden. Ferner muß darauf geachtet werden, daß der Niederschlag frei von anderen Verunreinigungen ist.

(2) Benutzt man die Schleuder mit Handantrieb, ist darauf zu achten, daß pro Minute etwa 35 Umdrehungen gemacht werden, da die Höhe des Niederschlages und damit der abgelesene Wert auch von der Umdrehungsgeschwindigkeit abhängig ist.

Schwefel

Prüfung: Um Automatenstahl mit höherem Schwefelgehalt von gewöhnlichem Werkstoff zu unterscheiden, wird auf eine metallisch blanke Stelle in Salzsäure aufgelöste arsenige Säure aufgetragen. Das sich bei Schwefelgehalten über 0,08 % bildende gelbe Arsensulfid zeigt deutlich an, ob Automatenstahl vorliegt oder nicht. Das Verfahren ist durch DRP. 592 908 geschützt.

a) **Bestimmung in unlegiertem Stahl, Roh- und Gußeisen.** Man wiegt 5 g Stahl bzw. Roheisen (von schwefelarmem Stahl 10 g) in einen 750-ccm-Erlenmeyerkolben ein. Derselbe wird mit einem, einen Scheidetrichter enthaltenden Gummistopfen verschlossen und durch Glasröhren mit einem 600-ccm-Erlenmeyerkolben verbunden (1). Dieser dient als Waschflasche und ist mit 160 ccm Wasser gefüllt. Als Absorptionsgefäß verwendet man ein dickwandiges Becherglas und gibt in dasselbe bei Stahl und Roheisen 40 ccm, bei Gußeisen 60 ccm Cadmiumacetatlösung und 200 ccm Wasser. Durch den Scheidetrichter läßt man 100 ccm Salzsäure 1,19 (2) in das Auflösungsgefäß fließen. Sobald die Gasentwicklung nachläßt, beginnt man mit dem Erhitzen des Lösungskolbens (3) und steigert die Größe der Flamme, bis der Inhalt der Waschflasche (4) kocht und das Einleitungsrohr des Absorptionsgefäßes heiß wird. Hierauf entfernt man das Absorptionsgefäß, öffnet den Hahn des Scheidetrichters und stellt die Gasflamme ab (5).

Den Schwefelgehalt kann man nun nach zwei Methoden bestimmen:

1. *Titrimetrisch:* Zu diesem Zweck gibt man in das Absorptionsgefäß je nach der Menge des ausgeschiedenen Cadmiumsulfides mindestens 5—20 ccm einer gegen Thiosulfat eingestellten Jodlösung. Mit dem Einleitungsrohr wird gut durchgerührt, 10 ccm Salzsäure 1,12 hinzugesetzt, hierauf nach Zugabe von 3—5 ccm Stärkelösung (6) der Jodüberschuß mit Thiosulfat zurücktitriert. Die verbrauchten Kubikzentimeter Jodlösung mit dem Titer, der

zweckmäßigerweise immer auf 5 g Einwaage berechnet ist, multipliziert, ergibt den Prozentgehalt Schwefel.

2. *Gewichtsanalytisch*: Hierbei gibt man in das Absorptionsgefäß 5–20 ccm Kupfersulfatlösung, wodurch Cadmiumsulfat und Kupfersulfid entsteht (7). Dieses wird möglichst bald abfiltriert (8) und mit heißem destilliertem Wasser (9) ausgewaschen (10), sofort eingetiegelt (11) und im gewogenen Porzellantiegel vorsichtig verascht, zuerst schwach und zuletzt 5 Minuten bei Rotglut geglüht, um evtl. entstandenes Kupfersulfat in Kupferoxyd zu verwandeln.

Da ein Gewichtsteil Kupferoxyd 0,4029 Gewichtsteilen Schwefel entspricht

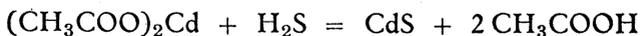
$$\frac{\text{Auswaage} \cdot 0,4029}{\text{Einwaage}} = \% \text{ S.}$$

Chemischer Vorgang

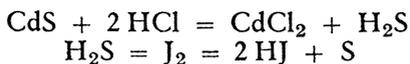
Durch die Salzsäure wird aus den Sulfiden Schwefelwasserstoff frei gemacht, z. B.



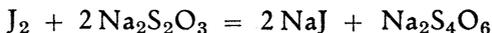
Der Schwefelwasserstoff wird vom Cadmiumacetat aufgefangen und in Cadmiumsulfid verwandelt.



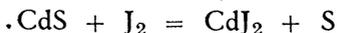
Durch den Zusatz von Jod und Salzsäure setzt sich Cadmiumsulfid in Jodwasserstoff und Schwefel um.



Mit Thiosulfat wird dann das überschüssige Jod unter Zusatz von Stärke als Indikator zurücktitriert, indem sich Natriumjodid und Natriumtetrathionat bildet.



Hat man die Thiosulfat- und Jodlösung nach der Vorschrift hergestellt, dann entspricht 1 ccm Jod = 0,001 g Schwefel oder bei 5 g Einwaage = 0,020 % Schwefel; denn aus der Gleichung:



ergibt sich, daß 2 Mol Jod 1 Mol Schwefel entsprechen oder 253,84 Gewichtsteile Jod = 32,07 Gewichtsteile Schwefel. Oder es verhalten sich: 2 J : S = 253,84 : 32,06. Da ein Kubikzentimeter unserer Jodlösung 7,93 mg Jod enthält, so gibt

$$\begin{aligned} 253,84 : 32,06 &= 7,93 : x \\ x &= 1 \text{ mg S} \end{aligned}$$

oder bei 5 g Einwaage $0,001 : 5 = 0,0002 \text{ g Schwefel}$ oder 1 ccm Jodlösung entspricht 0,02 % Schwefel (12).

B e m e r k u n g e n

(1) Zur Verbindung der Glasrohre muß man schwarzen oder farblosen Gummi verwenden, unter keinen Umständen roten Schlauch, da derselbe Antimonsulfid enthält, das mit Salzsäure Schwefelwasserstoff frei macht.

(2) Bei Anwendung verdünnter Salzsäure entweicht ein Teil des Schwefels als Dimethylsulfid $(\text{CH}_3)_2\text{S}$. Je konzentrierter die Salzsäure ist und je rascher die Lösung erfolgt, desto geringer ist die Menge der entstandenen organischen Schwefelverbindungen.

(3) Ein zu frühes Erhitzen ist zu vermeiden, damit nicht vorzeitig Salzsäuredämpfe entweichen und dadurch die Konzentration der Säure verringert wird, wodurch dann wieder organische Schwefelverbindungen entstehen können.

(4) Die Waschflasche hat den Zweck, die aus dem Entwicklungsgefäß entweichenden Dämpfe aufzunehmen. Um den evtl. absorbierten Schwefelwasserstoff auszutreiben, muß der Inhalt zum Kochen gebracht werden.

(5) Bei Vorhandensein von Kupfer und Schwefel in den Grenzen, in denen diese normalerweise in Roh- und Gußeisen sowie in Stahlproben auftreten, ergibt das Salzsäureentwicklungsverfahren die gleichen Werte wie das genaue, für Schiedsanalysen benutzte Salpetersäure-Ausätherungsverfahren.

(6) Man darf nie die Stärke in überschüssige Jodlösung geben, weil sonst die Stärke vom Jod unter Bildung andersgefärbter Verbindungen zersetzt wird, wobei gleichzeitig Jod verbraucht wird.

(7) Direktes Einleiten des Schwefelwasserstoffes in die Kupfersulfatlösung ist nicht tunlich, weil hierbei durch Phosphorwasserstoff Phosphorkupfer gefällt werden könnte.

(8) Bei längerem Stehen an der Luft, namentlich bei Sonnenlicht, erhält man durch Oxydation des Kupfersulfides zu Sulfat leicht zu niedrige Werte.

(9) Vielfach wird verlangt, das Kupfersulfid mit salzsäurehaltigem Wasser auszuwaschen, dabei erhält man stets zu niedrige Resultate. (Grüner Flammensaum beim Veraschen salzsäurehaltiger Kupfersulfidniederschläge.)

(10) Durch die mit dem Kupfersulfat eingeführte Schwefelsäure werden die Acetate in Sulfate verwandelt, wodurch das Auswaschen des Filters erleichtert wird.

(11) Bei längerem Verbleiben des feuchten Kupfersulfidniederschlags auf dem Trichter kann sich infolge teilweiser Oxydation Kupfersulfat bilden, das, falls es in das Rohr des Trichters kommt, Minderbefund an Kupfer und damit an Schwefel verursacht.

(12) Zur Erzielung genauer Untersuchungen ist es jedoch unbedingt erforderlich, den Titer der Jodlösung mit einer Kaliumpermanganatlösung zu stellen. (Siehe unter Titerstellung.)

b) Schwefelbestimmung in unlegierten, legierten Stählen sowie in Ferrolegierungen. Hierzu verwendet man die Apparatur nach Holt-haus. Dieselbe besteht aus einem elektrischen Ofen, der mit drei Silitstäben (1) geheizt wird. Das Verbrennungsrohr ist bedeutend weiter als das bei der Kohlenstoffbestimmung verwendete, da man in der Regel 2 g verbrennen muß und zu diesem Zweck größere Schiffchen benötigt werden. Der zur Verwendung kommende Sauerstoff wird in der üblichen Trockenvorrichtung gereinigt. Nach Passieren des Rohres (2) gelangt er zur Zurückhaltung des mitgerissenen Eisenoxydstaubes in ein mit Glaswolle gefülltes Röhrchen. Von hier aus erfolgt der Eintritt in den Absorptionsapparat, der aus dem Absorptionsgefäß und der Umschlagselektrode besteht. Diese wird hergestellt, indem man auf den Boden so viel Quecksilber bringt; bis der eingeschmolzene Platindraht gerade bedeckt ist (3). Hierauf bringt man eine etwa $\frac{1}{2}$ cm hohe Schicht einer Paste, die man sich durch Zusammenreiben von festem Quecksilber-(I)-acetat mit 2n Natriumacetatlösung hergestellt hat. Das Gefäß wird mit 2n Natriumacetat aufgefüllt und mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen. Der Stromschlüssel enthält gesättigte Kaliumsulfatlösung. Als Stromanzeiger benutzt man ein Millivoltmeter, dessen einen Pol man mit der Platinelektrode des Absorptionsgefäßes und den anderen Pol mit dem Platindraht der Umschlagselektrode verbindet.

Zur Bestimmung des Schwefels werden 2 g der Probe in das Verbrennungsschiffchen eingewogen und in den heißen Ofen gebracht. Bevor man die Sauerstoffzufuhr anstellt, läßt man das Schiffchen ungefähr eine Minute die Temperatur des Ofens (4) annehmen. Nach dem Öffnen der Sauerstoffzuführung (5) wird das Absorptionsgefäß mit 50 ccm Wasserstoffsuperoxydlösung gefüllt. Diese erhält man durch Verdünnen von 50 ccm Wasserstoffsuperoxyd 30proz., technisch rein auf 5 l (6). Nach etwa 5—7 Minuten ist die Verbrennung beendet (7). Man beginnt nun ohne Unterbrechung der Sauerstoffzufuhr mit der Titration der durch Verbrennung und Oxydation entstandenen Schwefelsäure und verwendet hierzu $n/20$ -Natronlauge. Die Titration ist beendet, sobald der Zeiger des Millivoltmeters durch den Nullpunkt geht (8).

Den Titer der Natronlauge löst man durch Verbrennung eines Normalstahles unter denselben Bedingungen. Der Schwefelgehalt des Normalstahles wird durch die verbrauchten Teilstriche Natronlauge dividiert und erhält man so den Faktor bei 2 g Einwaage in Prozenten.

Bemerkungen

(1) Um die bei Ferrolegierungen nötige Temperatur von 1350 bis 1400° rasch erreichen zu können, besitzt der Ofen drei parallel geschaltete Silitstäbe.

(2) Beim Aufbau der Apparatur sind Gummischläuche möglichst zu vermeiden und Glasrohre zu benutzen. Die Gummistopfen werden durch Asbestscheiben vor der Verbrennung durch anspritzen des Eisen geschützt.

(3) Der Platindraht muß von Zeit zu Zeit gereinigt werden; da man den Platindraht nicht ausbauen kann, muß man versuchen, denselben mechanisch zu reinigen. Gleichzeitig ist die Glasfritte von der Elektroden- und der Elektrodenherseite her zu reinigen.

(4) Die Temperatur des Ofens soll in keinem Fall unter 1200° liegen. Die Verwendung von Metallen oder Metalloxyden als Zuschlag, um niedrigere Verbrennungstemperatur und restlose Verbrennung zu erzielen, ist zwecklos.

(5) Die Sauerstoffzuführung erfolgt, bevor das Absorptionsgefäß gefüllt wird, weil sonst SO₂ an der nassen Wand zurückgehalten wird.

(6) Das technisch reine Wasserstoffsperoxyd enthält von Hause aus etwas Säure und besitzt dadurch genügend Leitfähigkeit.

(7) Die Geschwindigkeit der Sauerstoffzufuhr muß bedeutend stärker sein als die bei der Verbrennung des Kohlenstoffs. Außerdem muß nach der Verbrennung noch einige Zeit Sauerstoff durchgeleitet werden, um die Kohlensäure restlos auszutreiben, weil sonst zuviel Schwefel gefunden wird.

(8) Sollte aus irgendwelchem Grund das Millivoltmeter versagen, so kann die Titration mit annähernder Genauigkeit mit Methylrot als Indikator ausgeführt werden. Der Titer der ⁿ/₂₀-Lauge muß in diesem Falle unter denselben Bedingungen gestellt werden.

c) Schwefelbestimmung im Roh- und Gußeisen nach Gotta (1)¹.
Zur Verbrennung des Eisens kann dieselbe Verbrennungsapparatur benutzt werden, wie die zur Schwefelbestimmung im Stahl nach Holthaus. In das Verbrennungsrohr schiebt man auf der Austrittsseite einen 9 cm langen, 16 mm dicken und in der Längsachse 7 mm weit aufgebohrten Aluminiumzylinder, der mit etwas Aluminiumfolie festgeklemmt wird. Als Absorptionsgefäß dient an Stelle der sonst benutzten Titrationsapparatur ein rechtwinklig gebogenes Quarzrohr von 1 mm Wandstärke. Der Außendurchmesser des dünneren Schenkels ist 6 mm, die Länge 13 cm; die entsprechenden Maße des dickeren Schenkels sind 17 mm und 21 cm. Das Rohr ist mit 2,5 mm dicken Glas- oder Quarzperlen gefüllt, die durch ent-

¹ Z. anal. Chem. Bd. 112 Heft 1 u. 2.

sprechendes Zusammenziehen des Rohres an der Austrittsseite am Herausfallen gehindert werden. Die beiden Enden des Rohres läßt man in der Sauerstoffgebläseflamme bis auf 1 mm zusammenfallen. Der das Verbrennungsrohr schließende Gummistopfen verbleibt immer auf dem dünneren Schenkel des Absorptionsrohres.

Die Bestimmung geschieht folgendermaßen: 0,8 g Eisen werden in ein breites Porzellanschiffchen eingewogen, dann wird das Absorptionsrohr mit Hilfe des darauf befindlichen Gummistopfens in die Austrittsseite des Verbrennungsrohres eingesetzt und ein 100-ccm-Becherglas mit Wasser als Sperrflüssigkeit untergesetzt. Jetzt wird das Schiffchen in das Rohr geschoben, die Sauerstoffzuführung angeschlossen und die Verbrennung bei kräftigem Sauerstoffstrom eingeleitet. Wenn aus dem Absorptionsrohr kein Oxydrauch mehr austritt, ist die Verbrennung beendet. Nun wird die Sauerstoffzufuhr unterbunden und das Absorptionsrohr abgenommen. Aus einer hochstehenden 5 l fassenden Vorratsflasche läßt man hierauf über einen herabhängenden, leicht beweglichen Gummischlauch von der Austrittsseite in den senkrecht gehaltenen dickeren Schenkel des Absorptionsrohres langsam Wasserstoffsperoxyd (1) bis zur Biegung hochsteigen, dreht das Rohr um, setzt den engeren Schenkel auf den Boden eines 100-ccm-Becherglases, spült das Absorptionsrohr in kräftigem Strom durch, bis das Volumen im Becherglas etwa 50–60 ccm beträgt, nimmt den Schlauch ab und läßt das Absorptionsrohr bei senkrecht stehendem weiten Schenkel wie eine Pipette auslaufen. Das Absorptionsrohr wird nach Abwischen des engen Schenkels mit Filtrierpapier für die nächste Bestimmung beiseite gelegt. Die erhaltene Lösung wird entweder potentiometrisch, nach Holthaus, oder nach Zusatz von Methylrot unter Verwendung einer Mikrobürette mit genau eingestellter $\frac{n}{100}$ -Natronlauge (2) bis zum Umschlagspunkt titriert.

B e m e r k u n g e n

(1) Es empfiehlt sich eine 1proz. Wasserstoffsperoxydlösung zu verwenden, die unter Verwendung von „Perhydrol zur Analyse“ Merck bereitet wurde. Die Lösung muß genau neutral reagieren.

d) **Schwefelbestimmungsverfahren der Poldihütte.** Verwendet

(2) Die Natronlauge ist genau $\frac{n}{100}$ anzusetzen. Der Verbrauch an Natronlauge in ccm, multipliziert mit 2, ergibt den Gehalt an Schwefel, sofern die Einwaage 0,800 g betragen hat.

wird der gleiche Ofen wie beim Verfahren b). Auch die Verbrennung wird unter den gleichen Bedingungen vorgenommen, jedoch werden die Verbrennungsgase nach dem Durchgang durch das mit Glaswolle gefüllte Röhrchen, in welchem das mitgerissene Eisenoxyd zurück-

gehalten wird, in ein möglichst hohes Absorptionsgefäß geleitet. Dieses kann z. B. ein 250 ccm-Meßzylinder sein, der zur Hälfte mit Wasser gefüllt wird, das mit Stärke und Jodlösung schwach gebläut ist. In diesem wird die bei der Verbrennung entstehende schweflige Säure absorbiert und mit $\frac{n}{100}$ -Jodlösung sofort titriert. Entsprechend der Entfärbung gibt man langsamer oder rascher bis zur bleibenden Blaufärbung des Anfangszustandes die Jodlösung laufend zu. Berechnung: Bei 2 g Einwaage entspricht 1 ccm $\frac{n}{100}$ -Jodlösung 0,008 % S.

B e m e r k u n g e n

Kurzzeitiges Fehlen von Jodlösung während der Titration beeinträchtigt nicht das Ergebnis. Die Absorptionsflüssigkeit braucht nicht nach jeder Verbrennung ausgewechselt, sondern kann zur nächsten Bestimmung verwendet werden. Wichtig ist, daß bei hoher Temperatur und flotter Sauerstoffzufuhr verbrannt wird, damit nicht SO_3 entsteht, das beim jodometrischen Verfahren nicht erfaßt wird.

Nickel

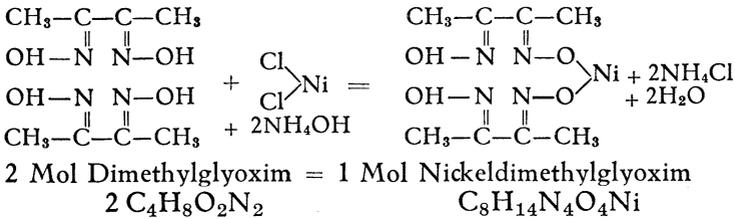
Prüfung: Bei der Dimethylglyoximprobe zur Erkennung eines Nickelgehaltes über 0,10 % wird an einer durch Feilen od. dgl. blankgemachten Stelle ein Tropfen verdünnter Salpetersäure (etwa 20proz.) aufgebracht. Nach kurzer Einwirkung auf den Stahl wird der Tropfen von einem Filtrierpapierstreifen aufgenommen, der vorher in alkoholische, essigsäure (oder ammoniakalische) Dimethylglyoximlösung getaucht und getrocknet wurde. Höherer Nickelgehalt zeigt sich dann durch rote Färbung an, niedrige Nickelgehalte zeigen diese Färbung nur am Rande des Tropfens. Die Reaktion spricht auch bei Gegenwart von Chrom an.

Bestimmung: a) **Gewichtsanalytisch.** Von Nickelstahl mit etwa 3—5 % nimmt man 1 g, von solchem mit weniger als 3 % Nickel 2 g. Über 5 % nimmt man entsprechend geringere Mengen, so daß nie mehr als 5 % Nickel in Lösung sind. Die abgewogene Menge löst man im 150-ccm-Becherglas in 15 ccm Salzsäure 1,19, dampft ein und röstet bei 135 °, um die Kieselsäure abzuscheiden (1). Nach dem Erkalten nimmt man mit einigen Kubikzentimetern Salzsäure auf und oxydiert durch tropfenweise Zugabe von Salpetersäure 1,4 (2). Die auf 100 ccm verdünnte Lösung filtriert man in einen 500-ccm-Erlenmeyerkolben und wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser gut aus. Hierauf gibt man in die nicht zu heiße Lösung (3), deren Volumen mindestens 250 ccm betragen soll, auf jedes Gramm Einwaage 15 ccm Weinsäurelösung (4), 20 ccm Dimethylglyoximlösung (5) und Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion (6). Den Niederschlag läßt man etwa 1 Stunde warm absetzen, filtriert ihn dann durch ein 11-cm-Schwarzbandfilter

mit etwas Filterschleim und wäscht mit nicht zu heißem Wasser (7) gut aus. Im Filtrat prüft man auf Vollständigkeit der Fällung (8). Durch vorsichtiges Glühen (9) des Niederschlages im Platin- oder Porzellantiegel führt man denselben in Nickel(I)oxyd über (10).

$$\frac{\text{Auswaage} \cdot 78,58}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Ni.}$$

Chemischer Vorgang



Statt Dimethylglyoxim findet man auch vielfach die Bezeichnung Diazetyldioxim.

Bemerkungen

(1) Scheidet man das Siliciumdioxyd nicht ab, so können besonders bei siliciumreichen Stahlsorten fehlerhafte Werte entstehen.

(2) Hat man nicht genügend oxydiert, so daß noch Ferrosalze in Lösung sind, dann zeigt das Filtrat des Nickels eine dunkle bordeauxrote Färbung, während, wenn nur Eisen(III)salze vorliegen, die Lösung braun bis gelbrot gefärbt ist. Aus der Eisen(II)salz enthaltenden Lösung scheidet sich Nickel schwer quantitativ ab. Zuviel Salpetersäure hindert die Fällung.

(3) Die Lösung soll nicht wärmer als 50° sein. In der Kälte entsteht ein sehr voluminöser Niederschlag, der sich schwer filtrieren läßt, während bei der Fällung in sehr heißer Lösung sehr oft Dunkelrotfärbung auftritt, weil offenbar in heißer Lösung die Weinsäure das dreiwertige Eisen reduziert. In diesem Fall ist die Fällung häufig nicht quantitativ.

(4) Der Zusatz von Weinsäure hat den Zweck, das Eisen von dem Oxydsalz in das Komplexsalz überzuführen, wodurch es mit Ammoniak nicht fällbar ist.

(5) Will man Nickel im Kobaltstahl fällen, so muß man berücksichtigen, daß das Kobalt mit Dimethylglyoxim eine lösliche Verbindung eingeht, also auch Dimethylglyoxim verbraucht und das Nickel erst dann vollständig fällt, wenn alles Kobalt an Dimethylglyoxim gebunden ist.

(6) Beim Neutralisieren mit Ammoniak scheidet sich, noch ehe die Lösung ammoniakalisch ist, ein gelber Niederschlag von Ferritartrat

aus (je nach der vorhandenen Weinsäuremenge mehr oder weniger), der im Überschuß von Ammoniak wieder gelöst wird. Wenn die Lösung deutlich ammoniakalisch ist, darf kein Niederschlag in der braunen Lösung vorhanden sein, sonst ist zu wenig Weinsäure vorhanden. Man setzt Dimethylglyoxim zu der sauren Lösung hinzu, weil sonst ein voluminöser Niederschlag entsteht, der sich schwer filtrieren läßt.

(7) Man darf Nickeldimethylglyoxim nicht heiß filtrieren und heiß auswaschen, da die Löslichkeit in 90—100° heißem Wasser, besonders in heißen spiritushaltigen Lösungen so bedeutend ist, daß dabei merkliche Fehler auftreten können.

(8) Bei hohem Chromgehalt der Probe muß man den Niederschlag nochmal mit verdünnter Salzsäure vom Filter lösen. Durch Ammoniakalischmachen der mit Weinsäure versetzten Probe und erneuter Zugabe von Dimethylglyoxim wird das Nickel gefällt.

(9) Man muß vorsichtig veraschen, damit nicht Verluste durch Sublimation des Oxims entstehen, denn Nickelglyoxim destilliert bei 250°.

(10) Bei viel Nickel ist es ratsamer, den Niederschlag nicht zu verbrennen, sondern durch einen gewogenen Goochtiigel abzusaugen. Dieser wird dann im Trockenschrank bei 110—115° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Statt Goochtiigel mit eingelegter Filtrierpapierscheibe kann man auch die Glasfiltertiegel von Schott und Gen., Form I G 3/5—7, verwenden. Der Niederschlag wird als Nickeldimethylglyoxim ausgewogen.

$$\frac{\text{Aüswaage} \cdot 20,32}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Ni.}$$

b) Potentiometrisch mit Hilfe des Zwillingsröhren-Voltmeters nach Dr. Hiltner. 1 g Späne werden in einem 500-ccm-Philippsbecher in 30 ccm Salpetersäure 1,2 gelöst. Nach dem Verkochen der Stickoxyde verdünnt man mit Wasser auf 150 ccm, gibt 15 ccm Weinsäure und 50 ccm konz. Ammoniak hinzu und läßt erkalten. Nach dem Abkühlen wird das Silberjodid-Platin-Elektrodenpaar (1) in die Lösung getaucht. Die Silberjodidelektrode wird an den gekennzeichneten Minuspol des Röhrenvoltmeters angeschlossen und dementsprechend die Platinelektrode an den Pluspol. Mittels der Grob- und Feineinstellung wird der Zeiger des Instrumentes auf etwa 20 gestellt. Nun titriert man unter ständigem Umschütteln mit einer $\frac{n}{10}$ -Kaliumcyanidlösung, deren Titer mit Normalstahl gestellt ist. Der Zeiger des Instrumentes, der im Anfang nur einige Teilstriche ausschlägt, bewegt sich bei weiterer Zugabe sehr langsam vorwärts. Das Ende der Titration wird durch ein schnelleres, sprunghaftes Wandern des Zeigers (2) über mehrere Teilstriche hinweg an-

gezeigt (3). Der Verbrauch an Kaliumcyanidlösung mit dem Titer multipliziert ergibt den Nickelgehalt in Prozenten.

Bei Roh- und Gußeisen löst man 2 g in 50 ccm Schwefelsäure (15proz.), oxydiert mit etwa 5 ccm konz. Salpetersäure und filtriert nach dem Verdünnen mit Wasser auf etwa 100 ccm den Graphit ab. Nachdem man das Filter einige Male ausgewaschen hat, gibt man zum Filtrat 50 ccm Weinsäure und 60 ccm konz. Ammoniak hinzu und verfährt weiter wie oben (4).

Nach jeder Titration muß der Apparat abgeschaltet werden.

Bemerkungen

(1) Es ist darauf zu achten, daß der Silberjodidbelag der Elektrode unbeschädigt ist, andernfalls muß er frisch aufgeschmolzen werden. Hierzu benutzt man Silberjodid reinst, welches man in einem kleinen Nickellöffel vorsichtig zum Schmelzen bringt. In diese Schmelze taucht man die Elektrode ein und sorgt für einen gleichmäßigen Überzug des Silberjodids.

(2) Die Platinelektrode kann nach längerem Gebrauch „vergiftet“ sein. Dies erkennt man durch ein langsames, dauerndes Ansteigen des Zeigers während der Titration, so daß der Sprung verwischt wird. Um die Elektrode wieder gebrauchsfähig zu machen, taucht man sie in konz. Salzsäure und glüht sie hierauf aus. Diese Operation wiederholt man mehrere Male.

(3) Wenn der Sprung nur verwischt oder gar nicht auftritt, hat entweder der Akkumulator nicht die nötige Spannung von 4 Volt oder die Anodenbatterie hat weniger als 80 Volt. Diese Anodenbatterie kann aber noch gut zur Chromtitration benutzt werden bis zu einer Spannung von etwa 40 Volt.

(4) Bei einiger Übung ist es möglich, Nickel im Roh- und Gußeisen genau so wie im Stahl zu bestimmen, d. h. in Salpetersäure lösen und den Graphit nicht abfiltrieren.

Chrom

Prüfung: Höhere Chromgehalte können bereits beim Lösen des Stahles in Salzsäure durch die smaragdgrüne Färbung erkannt werden. Ist nur wenig Chrom vorhanden, löst man einige Späne in verdünnter Salpetersäure, oxydiert mit Ammoniumperoxydisulfat bei Gegenwart von Silbernitrat, kühlt ab und reduziert mit arseniger Säure. Ist Chrom vorhanden, tritt Gelbfärbung ein.

Nichtrostende Chrom- und Chrom-Nickelstähle kann man von gewöhnlichen Werkstoffen unterscheiden, wenn man ein blankes Stück in Kupfersulfatlösung oder Kupferammoniumchloridlösung eintaucht. Nichtrostender Stahl bleibt blank; bei gewöhnlichem Werkstoff tritt ein Kupferniederschlag ein.

Bestimmung: a) Titrimetrisch. Je nach dem Chromgehalt löst man 1 oder 2 g der Probe (von Wolframstählen gewöhnlich 1 g und von Chrom-Nickelstahl 2 g) in einem 1000-ccm-Becherglas mit eingeschmolzenem Siedesteinchen mit 300 ccm Wasser und 30 ccm konz. Schwefelsäure 184 auf (1). Sobald die Wasserstoffentwicklung aufhört, gibt man in die kochende Lösung so lange tropfenweise Kaliumpermanganatlösung hinzu (2), bis alles Eisen und Chrom oxydiert und die Flüssigkeit dunkelbraun gefärbt ist. Das überschüssig zugesetzte Kaliumpermanganat wird nun durch einhalbstündiges Kochen zerstört, wobei jedoch die dunkelbraune Färbung bestehen bleiben muß. Hierauf filtriert man durch ein 12,5 cm qualitatives Filter mit etwas Filterschleim den entstandenen Niederschlag von Braunstein und evtl. vorhandener Wolframsäure in einen 1000-ccm-Erlenmeyerkolben ab und wäscht mit heißem Wasser gut aus. In das auf Zimmertemperatur abgekühlte Filtrat gibt man etwa 40 ccm Mangansulfatlösung (3) und je nach dem Chromgehalt 10 bzw. 20 ccm Eisen(II)sulfatlösung (4) mittels einer Pipette und titriert sofort (5) mit etwa $\frac{n}{10}$ Permanganatlösung, deren Titer bekannt ist, bis zur Rotfärbung.

In einem zweiten Erlenmeyerkolben von 1000 ccm Inhalt bestimmt man den Wirkungswert der Eisen(II)sulfatlösung, indem man zu 300 ccm Wasser 40 ccm Mangansulfatlösung und 10 bzw. 20 ccm Eisen(II)sulfatlösung gibt und ebenfalls mit Kaliumpermanganat titriert. Hat man bei dieser Titration 36 ccm Permanganat verbraucht, bei der zu untersuchenden Probe nur 23 ccm, so ergibt sich der Chromgehalt zu:

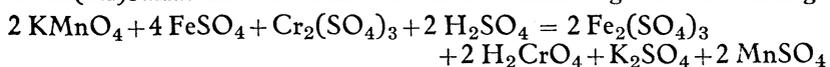
$$\frac{36}{-23} \times \text{Titer der Permanganatlösung für Chrom.} \quad \frac{100}{\text{Einwaage.}}$$

Chemischer Vorgang

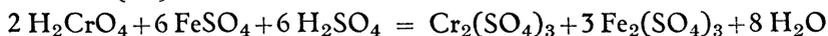
Der chemische Vorgang beim Lösen und Titrieren ist folgender: Durch das Auflösen des Stahles in Schwefelsäure wird das Eisen als Eisen(II)sulfat und das Chrom als Chromsulfat in Lösung gebracht. Dabei scheidet sich auch bei graphitfreien Eisenproben, also auch bei solchen, die nur Karbidkohlenstoff enthalten, Kohlenstoff in elementarer Form aus, und zwar um so mehr, je größer die Anreicherung der Säure an Eisen(II)salzen ist. Beim Auflösen in Schwefelsäure entweicht also nicht alle Karbidkohle als Kohlenwasserstoff.

Durch den Zusatz von Kaliumpermanganat wird der ausgeschiedene Kohlenstoff zerstört und das Eisen(II)sulfat und Chrom(III)sulfat in

Eisen(III)sulfat und Chromat verwandelt nach folgender Gleichung:



Durch die Zugabe von Eisen(II)sulfat wird dann das Chromat zu Chrom(III)sulfat reduziert unter Oxydation des Eisen(II)sulfates zu Eisen(III)sulfat



Die gelbe Farbe des Chromates verschwindet also bei genügender Zugabe von Eisen(II)sulfat und macht der grünen des Chrom(III)-salzes Platz. Beim nun folgenden Titrieren mit Permanganat wird lediglich das nicht durch das Chromat oxydierte Eisen(II)sulfat in Eisen(III)sulfat verwandelt. Je mehr also an Chromat in der Lösung vorhanden war, desto mehr Eisen(II)sulfat ist in Eisen(III)sulfat verwandelt und um so weniger Permanganat wird zur Rücktitration verbraucht.

B e m e r k u n g e n

(1) Es gibt Stähle, bei welchen sich die Chromkarbide nicht in Schwefelsäure lösen. Bei diesen werden 1 g in 30 ccm Salpetersäure 1,2 mit Zusatz von 10 ccm Salzsäure 1,19 gelöst. Nach dem vollständigen Lösen, was etwa 10 Minuten dauert, gibt man 50 ccm 15proz. Schwefelsäure zu und raucht ab. Dann wird mit wenig Wasser aufgenommen und die übliche Menge Silbernitrat und Persulfat zugegeben.

Da sich diese Stähle aber leicht mit Natriumsuperoxyd aufschließen lassen, ist es einfacher, das Chrom wie im Ferrochrom zu bestimmen.

(2) Die Lösung darf beim Zugeben von Permanganat nicht aus dem Kochen kommen, weil sonst die Flüssigkeit leicht stößt.

(3) Der Zusatz der phosphorsäurehaltigen Mangansulfatlösung dient dazu, das gelblich gefärbte Eisen(III)sulfat in farbloses Eisenphosphat überzuführen.

(4) Bei Schnelldrehstählen, die Vanadin enthalten, tritt bei Zusatz von Eisen(II)sulfat eine schwarze bis rotbraune Färbung auf, die beim Titrieren mit Permanganat in eine gelbe übergeht und so den Endpunkt der Titration schwierig erkennen läßt. Die Braunfärbung wird durch die Bildung einer komplexen Vanadinphosphorwolframsäure hervorgerufen. — Die Chrombestimmung wird jedoch bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wolfram und Vanadin nicht beeinflußt, wenn beim Zurücktittieren mit Permanganat so lange Permanganat zugesetzt wird, bis die Rotfärbung nicht mehr verschwindet. Die einzige Schwierigkeit bei der Titration ist die Erkennung des Endpunktes, da dieser nicht wie bei anderen Bestimmungen in Rosarot, sondern in Hellbraun übergeht. Zur besse-

ren Erkennung des Umschlages nimmt man statt einer weißen besser eine grauschwarze Unterlage.

(5) Die Titration muß möglichst rasch vorgenommen werden, damit nicht schon durch den Luftsauerstoff das Eisen(II)sulfat oxydiert wird.

b) Potentiometrische Chrombestimmung. Hierzu benutzt man das Zwillingsröhrenvoltmeter nach Dr. Hiltner. Zur Bestimmung wird 1 g Späne in einem 600-ccm-Becherglas mit eingeschmolzenem Siedesteinchen in 50 ccm 15proz. Schwefelsäure gelöst. Nachdem man mit einigen Kubikzentimetern konz. Salpetersäure oxydiert hat, werden die Stickoxyde verkocht. Hierauf wird mit Wasser auf etwa 200 ccm verdünnt, 50 ccm $n/50$ -Silbernitratlösung und 35 ccm Ammoniumperoxydisulfat hinzugegeben. Nachdem das überschüssige Ammoniumperoxydisulfat verkocht ist, wird die gebildete Übermangansäure durch langsames Zugeben (1) einer $n/10$ -Natriumoxalatlösung in der Hitze zerstört. Sobald die Lösung rein gelb ist, gibt man noch einen Überschuß von etwa 1 ccm der Oxalatlösung hinzu. Nach dem Abkühlen bringt man das Elektrodenpaar Platin-Kalomel (2) in die Lösung, wobei man darauf achtet, daß die Kalomelektrode an den besonders kenntlich gemachten Minuspol und die Platinelektrode an den Pluspol geschaltet ist. Man stellt den Zeiger des Instrumentes auf etwa 180 und titriert unter ständigem Umschütteln mit einer $n/10$ -Eisen(II)sulfatlösung, deren Titer mit Normalstahl gestellt ist. Der Endpunkt der Titration ist an einem deutlichen Sprung (3) des Zeigers erkenntlich.

$$\frac{\text{Verbrauchte ccm FeSO}_4\text{-Lösung} \cdot \text{Titer}}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Cr.}$$

B e m e r k u n g e n

(1) Da die Oxalsäure mit Permanganat nur langsam reagiert, muß dieselbe zum Schluß vorsichtig zugegeben werden.

(2) Nach öfterem Gebrauch schwankt der Zeiger des Gerätes beim Titrieren unruhig hin und her. Dies ist ein Zeichen, daß die Kalomelektrode mit einer kalt gesättigten Kaliumsulfatlösung neu gefüllt werden muß. Auch die Platinelektrode muß öfter ausgeglüht werden.

(3) Wenn der Sprung nur verwischt oder gar nicht auftritt, hat entweder der Akkumulator nicht die nötige Spannung von 4 Volt oder die Anodenbatterie hat weniger als 60 Volt.

c) Chrom und Vanadin in hoch-vanadinhaltigem Stahl. Bei viel Vanadin ist der Umschlag bei der Titration des Chroms schwer zu erkennen. Man arbeitet dann sicherer, wenn man das Filtrat der Wolframbestimmung tief abdampft und mit Äther im Rothschen

Scheidetrichter extrahiert (siehe Aluminiumbestimmung). Die eisenfreie Lösung wird mit Schwefelsäure eingedampft und abgeraucht. Nach dem Erkalten nimmt man mit Wasser auf und gießt die neutralisierte Lösung in 100 ccm siedende 10proz. Natriumhydroxydlösung. Man kocht kurze Zeit, läßt den Niederschlag absitzen und filtriert durch ein 12½-cm-Weißbandfilter. Der Niederschlag wird mit sodahaltigem Wasser gut ausgewaschen. Der Rückstand, der das gesamte Chrom und die Reste von Eisen enthält, wird mit dem Filter in ein 1000-ccm-Becherglas mit 50 ccm Schwefelsäure 1,84 gelöst und durch Zusatz von einigen Kubikzentimetern Salpetersäure 1,4 das Filter verkohlt. Die nun klare Lösung wird mit Wasser aufgenommen und das Chrom nach dem üblichen Verfahren bestimmt.

In das Filtrat des Chromniederschlages werden 20 ccm Schwefelsäure 1,84, 10 ccm Phosphorsäure 1,7 und 15 ccm Salpetersäure 1,2 zugesetzt und mit starker Flamme unter Zusatz einiger Glasperlen bis zum Auftreten weißer Dämpfe abgeraucht. Nach dem Abkühlen wird zweimal nach vorsichtigem Zusatz von je 25 ccm Salzsäure 1,19 eingedampft, wobei alles Vanadin in Vanadintetroxyd (V_2O_4) übergeht. Nach dem letzten Eindampfen, wobei reichlich Schwefelsäuredämpfe entweichen müssen, wird der Kolben mit einem Uhrglas bedeckt (um eine Oxydation durch die Luft fernzuhalten) und abgekühlt. Nach dem Abkühlen wird mit ausgekochtem Wasser verdünnt und mit Kaliumpermanganat bei 60–70° titriert.

$$\text{Eisentiter} \cdot 0,9124 = \text{Vanadintiter.}$$

Die potentiometrische Bestimmung von Chrom und Vanadin nebeneinander (1) mit Umschlagselektrode

1 g Stahlspäne werden im 600-ccm-Becherglas mit eingeschmolzenem Siedesteinchen in 30 ccm 15proz. Schwefelsäure und 50 ccm Phosphorsäure 1,3 gelöst und mit Wasser auf etwa 200 ccm verdünnt. Nach Zugabe von 50 ccm $n/50$ -Silbernitratlösung (bei größeren Einwaagen setzt man 80–100 ccm Silbernitratlösung hinzu) und 35–40 ccm Ammoniumperoxydisulfat wird das überschüssige Ammoniumperoxysulfat verkocht. Wie bei der potentiometrischen Chrombestimmung wird die gebildete Übermangansäure mit Oxalsäurelösung vorsichtig reduziert und nach dem Abkühlen in die gleiche Apparatur wie bei der Vanadinbestimmung gebracht.

Man titriert unter Umrühren mit Eisen(II)sulfat, dessen Verbrauch a ccm der Summe Chrom und Vanadin entspricht. Nun gibt man, wie bei der Vanadinbestimmung, Kaliumpermanganatlösung bis zur schwachen Rosafärbung und 5 ccm im Überschuß hinzu. Unter ständigem Umrühren läßt man das Kaliumpermanganat

3 Minuten einwirken und verfährt genau, wie bei der Vanadinbestimmung beschrieben. Die hierbei verbrauchten b ccm Eisen(II)-sulfatlösung entsprechen dem Vanadiningehalt und sind zur Ermittlung des Chromgehaltes von den bei der ersten Titration ermittelten a ccm abzuziehen.

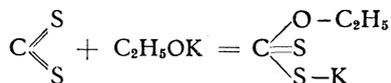
Zur Ermittlung des Chrom- und Vanadintiters ist die Eisen(II)-sulfatlösung potentiometrisch gegen einen Normalstahl einzustellen.

B e m e r k u n g e n

(1) Beruht darauf, daß das nach der Oxydation mit Ammoniumperoxydisulfat vorliegende Chromat und Vanadat durch Eisen(II)-sulfat reduziert wird. Hierauf wird in der Kälte durch Permanganat nur das Vanadin oxydiert, welches dann durch Eisen(II)sulfat wieder reduziert werden kann.

Molybdänbestimmung

Qualitativ: Molybdän läßt sich im Stahl sehr schnell dadurch nachweisen, daß man in eine salpetersaure oder schwefelsaure Lösung des Untersuchungsmaterials *tropfenweise* Kaliumxanthogenat zugibt. Bei Anwesenheit von Molybdän entsteht an der Oberfläche der Flüssigkeit ein roter Ring oder eine intensive Rotfärbung, die nach 1—2 Stunden in Blau übergeht. Ist die Lösung trübe, so daß man die rote Farbe nicht gut erkennen kann, schüttelt man mit Äther und führt die rote Farbe in denselben über. Die Gegenwart von Eisen, Chrom, Titan und Vanadin stört nicht. Das Kaliumxanthogenat kann man sich herstellen durch Schütteln einer alkoholischen Kaliumhydroxydlösung mit Schwefelkohlenstoff bis zur Sättigung und Entfernen des überschüssigen Schwefelkohlenstoffs. Das Xanthogenat kann evtl. noch mit Essigsäure angesäuert werden.



Die Färbung entsteht durch Bildung einer komplexen Verbindung von Molybdäntrioxyd und Xanthogensäure



Prüfung: Etwa 5 g Späne werden in wenig Königswasser (1 Teil Salpetersäure 1,4 und 3 Teile Salzsäure 1,19) gelöst. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit Natriumhydroxyd versetzt und filtriert. Dem mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrat werden Zinn(II)chloridlösung und einige Körnchen Rhodankalium zugegeben. Ist Molybdän vorhanden, wird die Lösung rot durch Bildung von $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CNS})_6]$.

Quantitativ: a) Gewichtsanalytisch. Es werden 5 g Späne im 500-ccm-Erlenmeyerkolben in 200 ccm Wasser und 30 ccm Schwefelsäure gelöst (1). Nach dem Lösen wird mit etwa 10 g festem Ammoniumperoxydisulfat oxydiert. Man verkocht den Sauerstoff, verdünnt mit Wasser und leitet etwa 15—20 Minuten Schwefelwasserstoff ein (2). Nun läßt man ungefähr 1 Stunde bei etwa 80° absetzen (Erlenmeyerkolben mit Uhrglas zudecken), filtriert das ausgefallene Molybdän- und Kupfersulfid durch ein qualitatives Filter und wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser. Im Porzellantiegel wird langsam getrocknet und vorsichtig geglüht (doppelter Tiegel) (3), der Tiegelinhalt in Königswasser gelöst, in ein Becherglas übergespült, mit Ammoniak versetzt und gekocht. Nun wird in einen 250-ccm-Meßkolben übergespült, nach dem Abkühlen zur Marke aufgefüllt, geschüttelt, filtriert und ein aliquoter Teil, 1—4 g, abgenommen (4). Man macht mit Essigsäure schwach sauer, fällt kochend mit 5 g in heißem Wasser gelöstem Bleiacetat, läßt 10 Minuten kochen und warm absetzen. Das abgeschiedene Bleimolybdat (PbMoO_4) wird durch ein 11-cm-Weißbandfilter mit Filterschleim filtriert, mit warmem Wasser gewaschen, im Porzellantiegel langsam getrocknet und vorsichtig geglüht (doppelter Tiegel), oder durch einen bei 110° getrockneten Goochtiegel abgesaugt und 2 Stunden bei 110° getrocknet und gewogen.

$$\frac{\text{Auswaage} \cdot 26,13}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Mo}$$

B e m e r k u n g e n

(1) Bei mit Wolfram legierten Stählen erfolgt die Lösung der Späne unter Zusatz von 15 ccm Phosphorsäure 1,3. Das Wolfram bleibt dann als Komplexsalz in Lösung. Bei hohem Wolframgehalt wird nach dem Lösen in Salzsäure mit Salpetersäure oxydiert, die Wolframsäure abfiltriert und das Filtrat mit Schwefelsäure abgeraucht. In die mit Wasser aufgenommene Lösung wird Schwefelwasserstoff eingeleitet und wie üblich weiterbehandelt.

(2) Die direkte Fällung als Bleimolybdat gibt nur bei Abwesenheit von Vanadin richtige Werte, weil Vanadin ebenfalls mit Blei ausfällt. Man muß daher zunächst mit Schwefelwasserstoff das Molybdän vom Vanadin trennen.

(3) Die Temperatur darf dabei 500° nicht überschreiten, weil Molybdänsäure über 500° flüchtig ist. Eventuell gibt man zur leichteren Veraschung des Filters einige Körnchen Ammonnitrat hinzu.

(4) Bei Molybdän-Gehalt bis 0,5% werden die gesamten 5 g verwendet, der unlösliche Rückstand abfiltriert, gewaschen und das Filtrat mit Essigsäure schwach sauer gemacht und kochend mit Bleiacetatlösung gefällt.

b) Photometrische Molybdänbestimmung nach Eder mit dem Pulfrich-Photometer¹. 1. *In Molybdänstählen:* Die kolorimetrische Molybdänbestimmung beruht auf der rotbraunen Färbung, welche Molybdate in saurer Lösung mit Rhodankalium und Zinn(II)chlorid geben. Die Farbtiefe ist dabei direkt proportional dem Molybdängehalt des Stahles (1).

Ausführung: 0,5 g Stahl werden im 300-ccm-Erlenmeyerkolben in 30 ccm Schwefel-Phosphorsäure gelöst. Die Lösung wird mit konz. Salpetersäure oxydiert und bis zum deutlichen Abrauchen der Schwefelsäure eingeengt (2). Hierauf wird in einen 250-ccm-Meßkolben gespült und mit Wasser aufgefüllt. Nach gutem Umschütteln werden zweimal je 10 ccm in 200-ccm-Bechergläser pipettiert (3). In dieselben werden der Reihe nach folgende Reagenzien zugegeben; wobei zu beachten ist, daß nach jedem Zusatz gut gemischt werden muß und die Zimmertemperatur nicht überschritten werden darf.

	Versuchsprobe ccm	Vergleichsprobe ccm
Stahllösung	10	10
Wasser	20	25
Schwefelsäure 1,4	10	10
Kaliumrhodanidlösung	5	0
Zinn(II)chloridlösung (3)	5	5

5 Minuten nach Zugabe der Zinn(II)chloridlösung (4) füllt man mit der Versuchs- und Vergleichslösung je eine 50-mm-Küvette (5) und mißt die Extinktion der Vergleichslösung mit dem Filter S 47 (6) unter Benutzung der Photometerlampe.

Berechnung: % Molybdän = (Extinktion — 0,05) · 0,4372 (7).

Bei höheren Molybdängehalten (über 0,8 %) werden nicht 10, sondern 25 ccm abgenommen und wie folgt verdünnt:

Bei einem Molybdängehalt von	Aufgefüllt auf ccm	Der Umrech- nungsfaktor ist
0,80— 1,60	50	2
1 60— 3,20	100	4
3,20— 8,00	250	10
8,00—16,00	500	20

Von den so erhaltenen Lösungen werden zweimal 10 ccm in der oben beschriebenen Weise behandelt, mit den in der Tabelle angegebenen Faktoren sind dann die nach der Formel berechneten Werte zu multiplizieren.

¹ Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 11 (1937/38) S. 185—187.

B e m e r k u n g e n

(1) Bei der kolorimetrischen Molybdänbestimmung stört ein Kupfergehalt über 0,5 % durch die Ausfällung von Kupferrhodanid.

Kobalt über 5 % stört wegen Bildung von blauen Kobalt-Rhodan-Verbindungen. Vanadin stört wegen der Bildung farbiger Vanadin-Rhodan-Verbindungen, wenn seine Menge das fünffache der Molybdänmenge übersteigt. Wolfram wird durch die vorhandene Phosphorsäure als Wolframsäure in Lösung gehalten. Sollte Wolframsäure ausfallen, so ist zu berücksichtigen, daß sie Molybdän einschließen kann.

Für Molybdänstahl mit höheren Gehalten von Vanadin, Kobalt und Kupfer verfährt man nach der Methode 2.

(2) Beim Eindampfen der Lösungen dürfen sich keine Salze ausscheiden.

(3) Die Zinn(II)chloridlösung ist unter Kohlensäureatmosphäre aufzubewahren.

(4) Man muß 5 Minuten warten, bis die rote Eisenrhodanidfarbe, welche die Molybdänfärbung beeinflussen kann, völlig verschwunden ist.

(5) Die Küvetten müssen vor jeder Messung sorgfältig gereinigt werden, und zwar nicht nur die Fenster, sondern auch die Seitenteile. Besonders ist darauf zu achten, daß sich nach dem Füllen der Küvetten an den Innenwandungen keine Gasblasen angesetzt haben und die Außenseiten sauber sind.

(6) Das Filter muß des öfteren geputzt werden, ebenso die Mattglasscheiben. Die Scharfeinstellung der Trennungslinie zwischen beiden Gesichtsfeldhälften muß vor jeder Messung geschehen. Nach jedem Filterwechsel ist stets eine neue Leereinstellung vorzunehmen. Jede Messung muß unter Vertauschen der Küvetten durch Drehen der Küvettenwechselvorrichtung vorgenommen werden.

(7) In den Fällen, in denen das Beersche Gesetz gilt, d. h. die Konzentration des in der Lösung gesuchten Stoffes dem Extinktionskoeffizienten der Lösung direkt proportional ist, kann der Extinktionskoeffizient mit einem sogenannten Eichfaktor multipliziert werden. Das Produkt ist dann der gesuchte Gehalt.

2. In Molybdänstählen mit Gehalt an Vanadin, Kobalt, Kupfer: 0,5 g Stahlspäne werden in 30 ccm Schwefel-Phosphorsäure gelöst. Die Lösung wird mit Salpetersäure oxydiert und abgeraucht. Nach dem Erkalten wird der Rückstand in etwa 50 ccm Wasser verdünnt und mit so viel Natronlauge versetzt, bis gerade ein bleibender Niederschlag in der Lösung auftritt. Dieser wird durch einen Tropfen Schwefelsäure wieder zum Verschwinden gebracht. Nun setzt man 10 ccm Eisen(II)sulfatlösung hinzu (bei Abwesenheit von

Vanadin kann der Eisen(II)sulfatzusatz unterbleiben) und gießt die Lösung in einen mit 60 ccm kochender Natronlauge gefüllten 250-ccm-Meßkolben. Nach dem Abkühlen wird der Kolben bis zur Marke mit Wasser gefüllt und sein Inhalt filtriert. Bei höheren Molybdängehalten stellt man sich eine verdünnte Lösung des Filtrates her (siehe Schema unter 1). Zweimal 10 ccm der betreffenden Lösung werden mit folgenden Reagenzien versetzt:

	Versuchsprobe ccm	Vergleichsprobe ccm
Stahllösung	10,0	10,0
Wasser	19,8	24,8
Schwefelsäure 1,4	10,0	10,0
Eisen(III)sulfatlösung	0,2	0,2
Natriumrhodanidlösung	5,0	—
Zinn(II)chloridlösung	5,0	5,0

Dann bestimmt man die Extinktion der Lösung für das Filter S 47 (Photometerlampe) bei der Schichtdicke 50 mm.

Der Gehalt an Molybdän ergibt sich aus $(E - 0,05) \cdot 0,4372 = \% \text{ Molybdän}$.

c) **Potentiometrische Molybdänbestimmung nach Klinger¹ mit der Apparatur von Dickens und Thanheiser, Modell Krupp.** Die Bestimmung beruht darauf, daß die Oxydation des dreiwertigen Molybdäns in den fünfwertigen Zustand nach vorheriger Reduktion mit Zink und Chromchlorürlösung in salzsaurer Lösung potentiometrisch gut ausführbar ist (1). Der Beginn und der Endpunkt der Oxydation werden durch einen gut ausgeprägten Sprung im Potentialverlauf gekennzeichnet.

Es werden 2 g Stahl im 600-ccm-Becherglas mit 100 ccm Salzsäure 1,19 gelöst. Sollte die Lösung nicht vollständig sein, so ist mit 10 ccm Salpetersäure 1,4 zu oxydieren und nach Zugabe von 30 ccm Phosphorsäure 1,3 bis zum starken Rauchen einzudampfen. Zur Vorreduktion gibt man granuliertes Zink bis zur Grünfärbung hinzu. Hierauf wird die Lösung mit 100 ccm Salzsäure 1,19 versetzt, mit wenig Wasser verdünnt und unter die Apparatur gestellt. Nachdem die über der Lösung stehende Luft durch Stickstoff vertrieben und die Lösung auf 90—95 ° C erwärmt ist, wird so lange tropfenweise mit Chrom(II)chlorid versetzt, bis kein starker Potentialabfall mehr erfolgt. Die so vorbereitete Lösung wird nunmehr mit Kaliumchromatlösung unter ständigem Umrühren in der Hitze titriert.

Es tritt ein erster Sprung nach erfolgter Oxydation des überschüssigen Chrom(II)chlorids auf, und ein zweiter Sprung, wenn

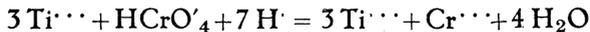
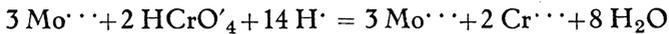
¹ Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 8 (1934/35) S. 433/44.

das vorhandene dreiwertige Molybdän in den fünfwertigen Zustand übergeführt ist. Der Verbrauch an Kaliumchromatlösung zwischen dem ersten und zweiten Sprung gibt die zur Oxydation des Molybdäns verbrauchten Kubikzentimeter an. Die Einstellung der Kaliumchromatlösung erfolgt mit einem Normalstahl.

$$\frac{\text{Verbrauchte ccm K}_2\text{CrO}_4\text{-Lösung} \cdot \text{Titer}}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Mo}$$

Bemerkungen

(1) Bei Anwesenheit von Titan wird dasselbe mit titriert und muß nach einem anderen Verfahren bestimmt und der gefundene Titanwert von der Summe Molybdän-Titan abgezogen werden. Da das Atomgewicht des Titans gleich dem halben Atomgewicht des Molybdäns ist, aus den folgenden Gleichungen jedoch hervorgeht, daß 3 Mo mit 2 Chromat reagieren, bei Titan jedoch 3 Ti mit 1 Chromat, ergibt sich, daß der Faktor für Molybdän und Titan der gleiche ist.



Kupfer

Prüfung: Stähle mit mehr als 0,25 % Kupfer können von kupferfreien Werkstoffen durch Eintauchen eines größeren Stückes in verdünnte Schwefelsäure (etwa 10—20proz.) unterschieden werden. Kupferhaltiger Stahl überzieht sich dabei je nach Höhe des Kupfergehaltes mit einer mehr oder minder deutlichen roten Kupferschicht. Ein weiterer Unterschied besteht in der wesentlich geringeren Säurelöslichkeit des gekupferten Siemens-Martin-Stahls.

Bestimmung. a) Gewichtsanalytisch. 10 g Stahl bzw. Eisen werden im 800-ccm-Becherglas in 100 ccm verdünnter Salzsäure gelöst (1). Man verdünnt dann mit heißem Wasser und leitet $\frac{1}{2}$ Stunde Schwefelwasserstoff ein, wodurch alles Kupfer, Molybdän sowie Arsen und Antimon gefällt werden.

Den Niederschlag filtriert man durch ein qualitatives 12,5-cm-Filter (2) mit etwas Filterschleim und wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser salzsäurefrei. Das Filter mit dem Sulfidniederschlag wird in einem 200-ccm-Becherglas in 10 ccm rauchender Salpetersäure unter Kochen gelöst (3). Nach dem Verdünnen auf etwa 150 ccm wird mit Ammoniak neutralisiert und nach Zugabe von 5 ccm verdünnter Salpetersäure das Kupfer bei 2,2—2,4 Volt und 0,2—1,2 Amp. elektrolytisch abgeschieden (siehe Rotguß). Nach beendeter Elektrolyse wird die Elektrode abgenommen und gewogen.

Bemerkungen

(1) Man kann zur Kupferbestimmung auch die bei der Schwefelbestimmung im Kolben zurückgebliebene Eisenlösung benutzen, darf dieselbe jedoch nicht filtrieren, weil der Rückstand der Salzsäurelösung namentlich bei Roh- und Gußeisen Kupfer enthält, sondern gibt einige Tropfen Flußsäure zur Zerstörung der Kieselsäure hinzu, kocht kurz auf und leitet Schwefelwasserstoff ein.

(2) Beim längeren Verbleiben des feuchten Kupfersulfidniederschlages auf dem Trichter kann sich infolge teilweiser Oxydation Kupfersulfat bilden, das, falls es in das Rohr des Trichters gelangt, sich der Bestimmung entzieht.

(3) Man darf beim Lösen nur so lange kochen, bis die nitrosen Gase gerade entwichen sind, weil sich sonst leicht ein schwarzer Rückstand bildet.

b) Photometrisch. 10 g Stahl werden in einem 800 ccm-Becherglas mit 25 ccm Schwefelsäure 1,4 und 100 ccm Wasser unter Erwärmen gelöst. Zur Reduktion gibt man 15–20 g Natriumhydrogensulfit zu und kocht so lange, bis die Lösung nicht mehr nach schwefeliger Säure riecht. Hierauf wird die Lösung mit Wasser auf etwa 500 ccm verdünnt. Zu dieser etwa 90° heißen Lösung werden 25 ccm einer frisch bereiteten Thionalidlösung gegeben. Rührt kräftig durch, damit sich der Niederschlag zusammenballt und filtriert durch ein qualitatives Filter (1). Der Niederschlag wird mehrmals mit heißem, Schwefelsäure enthaltenden Wasser ausgewaschen, verascht und geglüht. Der Glührückstand wird im Tiegel mit wenigen Tropfen Salzsäure 1,19 unter Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure 1,4 in Lösung gebracht. Dann wird der Tiegelinhalt in einen 100 ccm fassenden Meßkolben übergespült, mit Ammoniak neutralisiert und 35 ccm im Überschuß zugegeben. Der Kolben wird abgekühlt, bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. In den meisten Fällen zeigt die Lösung eine leichte Trübung bzw. eine Ausfällung von Eisen(III)hydroxyd. Deshalb wird die Lösung durch ein trockenes Filter in einen trockenen Erlenmeyerkolben filtriert (2). Sie ist nun fertig zum Kolorimetrieren. Als Vergleichslösung dient Wasser, als Lichtfilter werden Gelbfilter benutzt. Die Werte werden einer Eichkurve entnommen, die mit Normalstählen oder Kupfersalzlösungen bekannten Gehaltes aufgestellt ist. Als Photometer kann sowohl das Pulfrich als auch das Lichtelektrische von Dr. B. Lange (3) verwendet werden. Verwendet man das Lange-Kolorimeter, so muß die Lampe desselben etwa 10 Minuten vor der Benutzung eingeschaltet werden, damit sich die Photozelle auf einen konstanten Wert einstellt. Ist dies der Fall, füllt man die beiden Küvetten mit destilliertem Wasser und setzt die Lichtschutzkappen auf. Die beiden Wider-

stände (vor den Küvetten) werden auf 1 gestellt. Darauf bringt man den Zeiger des Galvanometers durch Drehen an der links am Apparat befindlichen Meßtrommel in die Nullstellung. Ist dies geschehen, so dreht man den an der rechten Seite des Gerätes befindlichen Knopf bis zum Anschlag, wodurch die rechte Photozelle verdunkelt wird. Während man den Knopf in dieser Stellung festhält, bringt man durch Drehen der beiden Widerstände den Zeiger in die Hundertstellung. Durch Loslassen des rechten Knopfes schnell die Blende in die Ausgangsstellung zurück und gibt die rechte Photozelle frei, wobei der Zeiger wieder auf 0 zurückgehen muß. Ist dies nicht der Fall, muß die Meßtrommel nachgeregelt werden. Nun gibt man in die rechte Küvette, welche als Durchlaufküvette ausgebildet ist, die zu messende Lösung und liest den Zeigerausschlag an der unteren Skala (0—100) ab. Den Kupfergehalt entnimmt man dem Kurvenblatt.

B e m e r k u n g e n

(1) Das Filtrat der ersten Fällung ist leicht trübe. Diese Trübung kann aber unberücksichtigt bleiben, da sie vom überschüssigen Thionalid herrührt, das im Wasser wieder ausflockt.

(2) Vom Filtrat ist der erste Anteil zu verwerfen.

(3) Das Lange-Photometer ist ein lichtelektrisches Instrument, welches unter Verwendung von Selenzellen aufgebaut ist. Diese liefern einen Strom, welcher der Beleuchtungsstärke und somit der Konzentration der Lösung entspricht. An einem eingebauten Galvanometer ist die Größe des Stromes unmittelbar abzulesen.

Beim Pulfrich-Photometer muß mit Hilfe des menschlichen Auges die Lichtintensität festgestellt werden. Da das Auge verhältnismäßig rasch ermüdet, ist bei Reihenuntersuchungen dem Lange-Photometer unbedingt der Vorzug zu geben. Ferner kann man bei diesem Gerät Durchlaufküvetten verwenden, so daß auch hierdurch ein rascherer Arbeitsablauf möglich ist.

Beim Arbeiten mit dem Lange-Photometer ist genau so wie beim Pulfrich-Photometer darauf zu achten, daß die Küvetten sauber sind. Die Anschlüsse an die Batterie müssen einwandfrei und die Lösungen vollständig klar sein.

Wolfram

1 g Stahl wird im 400-ccm-Becherglas mit 40 ccm Salzsäure 1,19 gelöst, zur Trockne gedampft und bei 130° geröstet. Man nimmt dann mit etwa 10—20 ccm Salzsäure 1,12 auf, kocht, bis die Eisensalze in Lösung gegangen sind, oxydiert vorsichtig durch tropfenweises Zugeben von Salpetersäure (1), verdünnt mit 100 ccm Wasser, kocht auf, läßt den Niederschlag etwas absetzen (2) und filtriert

durch ein 9-cm-Weißbandfilter, in das man etwas Filterschleim getan hat (3). Das Filter wäscht man mit heißem salzsäurehaltigem Wasser (4) 1:10 eisenfrei (5). Den an der Glaswand haftenden gelben Niederschlag entfernt man durch Ausreiben mit einem Stückchen ammoniakbefeuchtetem Filterpapier, das man dann mit dem Filter im gewogenen Platintiegel verascht und glüht (6). Der Rückstand besteht aus Wolframsäure und Kieselsäure. Um die Kieselsäure zu entfernen, befeuchtet man den Tiegelinhalt mit 3—4 Tropfen Schwefelsäure 1,84 und 1—2 ccm Flußsäure (7), dampft bis zur Trockne ein und erhitzt allmählich bis zur Dunkelrotglut.

$$\begin{array}{r} \text{Tiegel} + \text{WO}_3 + \text{SiO}_2 \\ - (\text{Tiegel} + \text{WO}_3) \\ \hline \text{SiO}_2 \cdot 46,72 = \% \text{ Si} \end{array}$$

$$\begin{array}{r} \text{Tiegel} + \text{WO}_3 \\ - \text{Tiegel leer} \\ \hline \text{WO}_3 \cdot 79,30 = \% \text{ W} \end{array}$$

B e m e r k u n g e n

(1) Da Wolframsäure in überschüssiger Salpetersäure teilweise löslich ist, muß durch tropfenweisen Zusatz oxydiert werden. Bei niedrig legierten Stählen verwendet man zweckmäßig verdünnte Salpetersäure. Ein jähes Aufsteigen und das Ausfallen gelber Wolframsäure zeigen den Oxydationsendpunkt an.

(2) Zu langes Stehenlassen, besonders bei größeren Einwaagen, führt leicht zu Eisenabscheidungen. Diese aber sind von der Oxydation ab, auch an der Glaswandung oberhalb der Flüssigkeit, unbedingt zu vermeiden, da man sie bei der schwachen Säurekonzentration nicht mehr in Lösung bekommt.

(3) Filterschleim wird zugegeben, um zu verhindern, daß die Poren des Filters gleich zu Anfang der Filtration verstopft werden.

(4) Das Auswaschen der Wolframsäure muß stets mit salzsäurehaltigem Wasser geschehen, weil die Wolframsäure mit reinem Wasser Pseudolösungen bildet, wodurch das Filtrat trübe wird.

(5) Es empfiehlt sich, mit Rhodanammon zu prüfen, ob tatsächlich beim Auswaschen Eisenfreiheit erreicht ist.

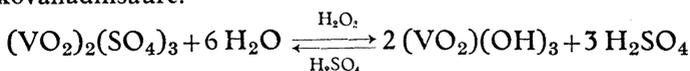
(6) Durch zu starkes Glühen kann sich Wolframsäure teilweise verflüchtigen, man darf daher nicht über 900° erhitzen.

(7) Sollte die Wolframsäure durch Eisen noch verunreinigt sein, so muß man sie nach dem Abrauchen mit Flußsäure und dem Wägen mit Natriumkarbonat aufschließen. Hierbei geht das Wolfram als Natriumwolframat in Lösung, während das Eisen zurückbleibt. Um dieses von den Alkalien zu befreien, löst man dasselbe nach dem Abfiltrieren in Salzsäure und wiederholt die Fällung mit Ammoniak. Nach dem erneuten Abfiltrieren verascht man und wiegt. Durch Abziehen dieser Auswaage von der Wolframsäureauswaage erhält man die reine Wolframsäure.

Vanadin

Prüfung: Etwa 3 g Späne werden in 20proz. Schwefelsäure gelöst. Nach Oxydation mit Salpetersäure wird die Lösung auf etwa 100 ccm mit Wasser verdünnt und mit Kalilauge das Eisen ausgefällt. Nachdem das Eisen abfiltriert ist, wird die klare Lösung bis zur sauren Reaktion mit Schwefelsäure und darauf mit Wasserstoffsperoxyd versetzt.

Durch die Bildung von Peroxovanadansalz $(VO_2)_2(SO_4)_3$ wird die Lösung rotbraun bis blutrot, in größerer Konzentration bräunlich-rosenrot gefärbt. Bei Gegenwart von überschüssigem Wasserstoffsperoxyd kann Entfärbung eintreten durch Bildung gelber Orthoperoxovanadinsäure.



Man muß daher beim Nachweis von Vanadin einen Überschuß von Wasserstoffsperoxyd und Schwefelsäure vermeiden.

Bestimmung: a) **Potentiometrisch.** Durch potentiometrische Titration mit Umschlagselektrode nach Thanheiser und Dickens¹.

Die potentiometrische Titration beruht darauf, daß eine austitrierte und eine nichttitrierte Lösung verschiedenen hohe Potentiale besitzen. Verbindet man diese beiden Lösungen leitend miteinander, so fließt ein Strom, dessen Größe durch den Potentialunterschied bedingt ist. Durch Zugabe der Titrationslösung wird der Potentialunterschied kleiner und ist im Endpunkt der Titration gleich Null. Praktisch arbeitet man folgendermaßen: Man verbindet die zu titrierende Flüssigkeit mit einer austitrierten Lösung mittels eines sog. Stromschlüssel. Derselbe ist mit kalt gesättigter Kaliumsulfatlösung gefüllt. In jede Lösung kommt ein Platindraht. Unter Zwischenschaltung eines einfachen Galvanometers (Millivoltmeters) werden dieselben miteinander verbunden. An Stelle einer austitrierten Lösung benutzt man praktischer eine Vergleichslösung, und zwar nimmt man hiervon 10 ccm, die man mit etwa 150 ccm Wasser verdünnt. Da während der Titration zur Beschleunigung der Reaktion tüchtig gerührt werden muß, bedient man sich am besten einer entsprechenden Apparatur mit Rührvorrichtung. Zur Bestimmung werden 1 g Stahl im 600-ccm-Becherglas mit 30 ccm 15proz. Schwefelsäure und 50 ccm Phosphorsäure 1,3 (1) unter Erwärmen gelöst. Nach dem Lösen wird kochend bis zur starken Rotfärbung mit Kaliumpermanganat das Eisen, Chrom und Vanadin oxydiert. Nach kurzer Zeit wird festes Eisen(II)sulfat (2) zugesetzt, bis die Lösung eine klare grüne Färbung zeigt.

¹ Mitt. Kais.-Wilh.-Inst. Eisenforsch., Düsseld. 1931, Lief. 15, Abh. 185.

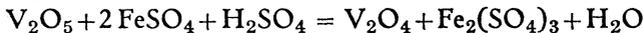
Alsdann verdünnt man mit 100 ccm 15proz. Schwefelsäure und bringt nach Abkühlen auf 30° C die Lösung in die oben beschriebene Apparatur. Unter Umrühren versetzt man mit Kaliumpermanganatlösung (3) bis zur schwachen Rosafärbung und gibt 5 ccm im Überschuß hinzu (4). Das Kaliumpermanganat läßt man unter ständigem Rühren 1—2 Minuten einwirken und zerstört den Überschuß mit 25—30 ccm Oxalsäurelösung (5).

Nach konstanter Potentialeinstellung, d. h. wenn der Zeiger nicht mehr wandert, titriert man mit Eisen(II)sulfatlösung (für Vanadin), bis der Zeiger durch den Nullpunkt geht (6). Der Titer derselben ist potentiometrisch gegen einen Normalstahl eingestellt. Der Verbrauch an Eisen(II)sulfatlösung mit dem Titer multipliziert gibt den Vanadiningehalt in Prozenten.

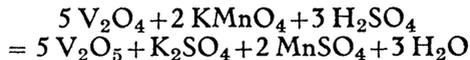
B e m e r k u n g e n

(1) Bei Anwesenheit von Wolfram erzeugt Phosphorsäure einen weißen Niederschlag von Phosphorwolframsäure, der sich in überschüssiger Phosphorsäure löst. Ein Ersatz der Phosphorsäure durch Schwefelsäure bei wolframfreien Stählen bietet keinen Vorteil.

(2) Durch die Zugabe von Eisen(II)sulfat wird das hier sechswertige Chrom (CrO₃) zum dreiwertigen Cr₂O₃ reduziert und das fünfwertige Vanadin (V₂O₅) zum vierwertigen V₂O₄.



(3) Bei 30° wird V₂O₄ mit Kaliumpermanganat zu V₂O₅ oxydiert, wobei Chrom nicht mitoxydiert wird.



(4) Um eine quantitative Oxydation des Vanadins in der Kälte schnell und sicher zu erreichen, muß mit einem Überschuß an Kaliumpermanganat gearbeitet werden, wobei eine Oxydation von Chrom in der Kälte bei einer Einwirkung bis zu 5 Minuten nicht stattfindet.

(5) Kaliumpermanganat wird in saurer Lösung durch Oxalsäure nach der Gleichung:



zerstört; während V₂O₅ in der Kälte durch Oxalsäure nicht reduziert wird.

(6) Die Platinelektroden müssen öfters in Salzsäure getaucht und geglüht werden, weil sonst die Zeigerausschläge zu klein werden. Auch die Kaliumsulfatlösung des Stromschlüssels und die Umschlags-elektrodenlösung müssen täglich erneuert werden.

b) Photometrisch im Stahl und Eisen mit dem Pulfrich-Photometer nach Pinsl. 0,5–1 g der Probe werden in einem 100-ccm-Meßkolben aus Jenaer Glas in 40 ccm Salpetersäure 1,2 unter Erwärmen gelöst. Anschließend wird die Probe bis zum Vertreiben der nitrosen Gase gekocht. Die heiße Lösung wird mit 5 ccm Ammoniumperoxydisulfat versetzt und nochmals gekocht, bis sie nicht mehr schäumt. Der Kolben wird abgekühlt und bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt. Nach dem Umschütteln pipettiert man 50 ccm der Lösung in ein trockenes Becherglas und gibt 1 ccm 15proz. Wasserstoffsperoxydlösung hinzu. Der Rest im Meßkolben wird dementsprechend mit 1 ccm Wasser verdünnt und dient als Vergleichslösung. Es wird der Extinktionskoeffizient der gelbrotten Lösung für das Filter Hg 436 oder Hg 546 mit Quecksilberlampe bestimmt.

Berechnung: Filter Hg 436: $c = 1,90 \cdot k \text{ ‰ V bei 1 g E}$

Filter Hg 546: $c = 4,197 \cdot k \text{ ‰ V bei 1 g E}$

wobei c die prozentuale Konzentration von Vanadin bedeutet und k der abgelesene Extinktionskoeffizient.

B e m e r k u n g e n

Chrom, Titan, Molybdän, Wolfram geben mit Wasserstoffsperoxyd störende Farbreaktionen. Chromat läßt sich durch Zugabe von einigen Tropfen Wasserstoffsperoxydlösung und nochmaligem Kochen beseitigen. Die durch kleine Mengen Molybdän verursachte Extinktion ist sehr gering. Bei hohen Gehalten müßten Molybdän und Wolfram vorher beseitigt werden. Titan kann gleichzeitig neben Vanadin bestimmt werden.

Dann ist die Ausrechnung folgendermaßen:

$$c \text{ V} = 5,076 \cdot k \text{ 546} - 0,386 \cdot k \text{ 436 ‰ Vanadin bei 1 g E}$$

$$c \text{ Ti} = 0,9334 \cdot k \text{ 436} - 2,076 \cdot k \text{ 546 ‰ Titan bei 1 g E.}$$

c) Maßanalytisch¹. 3,75 g Späne werden in einem 300-ccm-Erlenmeyerkolben mit 40 ccm Schwefelsäure (1 : 5) in der Wärme unter Luftabschluß gelöst (1). Der größte Teil des Vanadins und andere karbidbildende Elemente, wie Wolfram, Molybdän und Titan bleiben ungelöst. Zur Ausfällung der kleinen in Lösung gegangenen Vanadinmengen wird mit 100 ccm Wasser verdünnt und aufgeschlämmtes Zinkoxyd zugegeben. Der Zusatz erfolgt in kleinen Anteilen, wobei jedesmal kräftig durchgeschüttelt wird. Zeigt nach kurzem Absetzen die überstehende Flüssigkeit eine milchige Trübung, ist genügend Zinkoxyd vorhanden. Der Niederschlag, der das gesamte

¹ J. Käßler Untersuchungsmethoden für Roheisen, Stahl und Ferrolegierungen (Stuttgart, Ferdinand Enke, 1932).

Vanadin und eventuell vorhandenes Wolfram, Molybdän, Titan und geringe Mengen Eisen enthält, wird abfiltriert und 2—3mal mit kaltem Wasser gewaschen. Hierauf bringt man den Niederschlag in ein Becherglas, versetzt mit 100 ccm Salzsäure 1,12, läßt bei 90° etwa 10 Minuten stehen, kocht auf, oxydiert mit 10 ccm Salpetersäure 1,4 und läßt eine Viertelstunde heiß abstehen. Eventuell vorhandenes Wolfram hat sich jetzt als Wolframsäure ausgeschieden und muß abfiltriert und mehrmals mit heißem, salzsäurehaltigem Wasser ausgewaschen werden. Die wolframfreie Flüssigkeit gibt man in einen 500-ccm-Meßkolben und macht mit Natronlauge fast neutral. Durch Zugabe von 10 ccm Wasserstoffsuperoxyd (3%) wird das Vanadin oxydiert. Den Überschuß des Wasserstoffsuperoxydes zerstört man durch Kochen und gibt Natronlauge im Überschuß hinzu, wodurch das Chrom (2) und Eisen ausgefällt werden. Den abgekühlten Kolben füllt man zur Marke auf und filtriert durch ein Faltenfilter. Vom Filtrat werden 400 ccm = 3 g Einwaage nach Zugabe von Salzsäure ammoniakalisch gemacht, mit 15 ccm Ammoniak im Überschuß versetzt, zum Kochen gebracht und 50 ccm Mangan(II)chlorid zugegeben. Nachdem man noch ½ Minute hat kochen lassen, wird das Manganvanadat abfiltriert. Der Niederschlag wird mit Schwefelsäure (1 : 5) gelöst und in der Lösung wird das Vanadin mit schwefliger Säure reduziert. Zur Zerstörung eventuell vorhandener organischer Substanzen versetzt man mit Kaliumpermanganatlösung bis zur schwachen Rotfärbung, die auch nach kurzem Kochen noch vorhanden sein muß. Dann wird bis zur Entfärbung schweflige Säure zugegeben und noch mit einem Überschuß von 30 ccm versetzt. Zur Vertreibung der schwefligen Säure wird unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlen-säure 1 Stunde gekocht. Man verdünnt mit 250 ccm ausgekochtem und mit Permanganat schwach gerötetem Wasser und titriert mit eingestellter Kaliumpermanganatlösung bei 70°.

Berechnung:

$$\frac{\text{Verbrauchte ccm KMnO}_4 \cdot V \text{ Titer}}{3} = \% V$$

B e m e r k u n g e n

(1) Man muß unter Luftabschluß lösen, damit das Eisen in zweiwertiger Form vorliegt, weil dieses durch Zinkoxyd nicht ausgefällt wird. Die Lösung erfolgt am besten mit einer Natriumhydrogencarbonatvorlage, wie dies bei der Bestimmung des Eisen(II)oxydes in Schlacken beschrieben ist (siehe Teil III).

(2) Bei niedrig legierten Stählen enthält die Zinkoxydfällung so wenig Eisen, daß es notwendig ist, zur vollständigen Abscheidung

des Chroms der Lösung vor dem Zusatz der Natronlauge 1 g Eisen-(III)chlorid zuzugeben.

Kobalt

Prüfung: Etwa 1 g Späne werden in 25proz. Salzsäure gelöst. Eine blaugrüne Färbung des Filtrats zeigt die Gegenwart von Kobalt an.

Bestimmung: a) Gewichtsanalytisch. 2 g Späne (bei einem Kobaltgehalt über 5% genügt 1 g) werden in einem Becherglas in Salzsäure 1,12 gelöst (1), zur Trockne gedampft, kurze Zeit geröstet und mit Salzsäure aufgenommen. Hierauf oxydiert man mit Kaliumchlorat oder wenig Salpetersäure und vertreibt die Salpetersäure (2) durch zweimaliges Eindampfen mit Salzsäure. Nun wird in einen 500-ccm-Kolben übergespült und in Wasser gut aufgeschlämmtes Zinkoxyd (3) in kleinen Anteilen (4) nach und nach der heißen Lösung so lange zugesetzt, bis sich das Eisen zusammenballt, wobei nach jedesmaligem Zusatz tüchtig geschüttelt werden muß. Ist dieses erreicht, so wird nach dem Erkalten bis zur Marke aufgefüllt, gut geschüttelt und durch ein trockenes Faltenfilter in einen trockenen Kolben filtriert. Vom Filtrat werden 250 ccm = 1 g (bzw. 0,5 g) in einem 600-ccm-Becherglas nach Ansäuern mit 5—10 ccm Salzsäure 1,19 in der Siedehitze mit 30 ccm einer 2proz. frisch bereiteten heißen Lösung von α -Nitroso- β -naphthol (5) $C_{10}H_6(NO)OH$ (6) gefällt. Nachdem man 5—10 Sekunden hat kochen lassen, läßt man 1—2 Stunden an einem warmen Ort stehen, bis die überstehende Flüssigkeit vollständig klar geworden ist: Der Niederschlag von Kobaltinitroso- β -naphthol $[C_{10}H_6(NO)]_3Co$ wird dann durch ein 11-cm-Weißbandfilter filtriert und zuerst mit stark salzsaurem, dann mit reinem heißem Wasser ausgewaschen. Das Filter mit dem Niederschlag wird in einem gewogenen Porzellantiegel getrocknet, bei starker Rotglut verascht (8). Dann stark geglüht und nach dem Erkalten als Kobalt(II, III)oxyd (9) Co_3O_4 gewogen.

$$\frac{\text{Auswaage} \cdot 73,43}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Co}$$

Bei Anwesenheit von Nickel ist der Rückstand auf einen etwaigen Nickelgehalt zu prüfen. Enthält der Stahl sehr viel Nickel, so ist unter Umständen eine doppelte Fällung nötig. In diesem Fall wird der geglühte Kobaltniederschlag in etwas konz. Salzsäure gelöst, auf 50 ccm verdünnt und nochmals gefällt. Man kann aber auch die salzsaure, mit etwas Weinsäure versetzte Lösung schwach ammoniakalisch machen und das etwa mitgerissene Nickel mit Dimethylglyoxim fällen. Der Niederschlag wird filtriert, gewogen, und als Nickel(I)oxyd von der Co_3O_4 -Auswaage in Abzug gebracht.

B e m e r k u n g e n

(1) Stähle, die in Salzsäure 1,12 schwer löslich sind, werden in Salpetersäure gelöst.

(2) Wegen der Angreifbarkeit des Naphtholniederschlages durch Salpetersäure muß die zur Oxydation des Eisens usw. erforderliche Salpetersäure vollständig vertrieben werden.

(3) Slavik hat die Beobachtung gemacht, daß Nickel und Kobalt bei der Manganbestimmung nach Volhard, wenn kein Überschuß von Zinkoxyd angewendet wurde, quantitativ in Lösung bleiben. Dieses Verhalten ist für die Kobaltbestimmung geeignet, da das Filtrat außer Nickel und Kobalt nur noch Mangan und etwas Zinkoxyd gelöst enthält, während sämtliche übrigen Metalle: Eisen, Wolfram, Chrom, Vanadin, Molybdän, Titan, Aluminium, Silicium und Kupfer vollständig im Rückstande bleiben. Bei Wolframstählen erübrigt sich sogar das vollständige Abscheiden und Abfiltrieren der Wolframsäure, da diese mit Zinkoxyd ebenfalls quantitativ gefällt wird. Die Bestimmung des Kobalts kann dann im Filtrat durch Fällen mit α -Nitroso- β -naphthol ausgeführt werden. Zink und Mangan beeinflussen die Bestimmung nicht, während Nickel, selbst in größeren Mengen, durch Zugabe eines Überschusses an freier Salzsäure in Lösung gehalten wird.

(4) Zu wenig Kobalt findet man, wenn Kobalt vom Zinkoxyd mitgerissen wird oder bei Zugabe des Zinkoxyds in die kalte Lösung. Auch bei langem Stehenlassen der mit Zinkoxyd versetzten Lösung und bei Verwendung von zu viel Zinkoxyd, besonders bei alkalisch reagierendem, wird zu wenig Kobalt gefunden.

(5) Man muß zur Fällung des Kobalts das 20fache Gewicht an α -Nitroso- β -naphthol anwenden. Die Lösung bereitet man, indem man 2 g Reagens mit 50 ccm Eisessig kalt unter öfterem Umrühren zur Lösung bringt, hierauf setzt man 50 ccm heißes Wasser zu und filtriert vom Ungelösten und gewöhnlich auch Unverbrennlichen ab.

(6) Man kann das α -Nitroso- β -naphthol auch als eine salpetrige Säure auffassen, in der ein Sauerstoffatom durch den Naphthochinonrest $C_{10}H_6O$ ersetzt ist. Also $(C_{10}H_6O)OHN$.

(7) Hat man mehrere Male mit salzsaurem Wasser gewaschen, so kann ein gelbes Durchlaufen des Waschwassers vernachlässigt werden, da die Trübung von α -Nitroso- β -naphthol herrührt welches im Wasser etwas löslich ist, beim Verbrennen aber keinen Rückstand hinterläßt.

(8) Damit der Niederschlag besser verbrennt, bestreut man ihn mit einer Messerspitze Oxalsäure, hierdurch werden auch Verpuffungen verhindert.

(9) Bei größeren Mengen Kobalt muß man, da das Kobalt(II,III)-oxyd oft etwas Kobalt(III)oxyd einschließt, den Tiegelinhalt in Kobaltsulfat überführen und das Kobalt elektrolytisch bestimmen.

b) **Potentiometrisch nach Dickens und Massen**¹. Hierzu verwendet man die Dickensapparatur mit Kalomelelektrode. Die Bestimmung beruht darauf, daß Kobalt und Mangan in ammoniakalischer Lösung in Gegenwart von Weinsäure durch eine im Überschuß zugegebene Menge von Trikaliumhexacyanoferratlösung zu dreiwertigen Komplexverbindungen oxydiert werden. Die nicht verbrauchte Ferricyankaliumlösung wird mit Kobaltnitratlösung, welche gegen die Ferricyankaliumlösung eingestellt ist, potentiometrisch zurücktitriert. Eine Trennung von Kobalt und Mangan ist jedoch nach diesem Verfahren nicht möglich, denn es wird stets die Summe von Kobalt und Mangan bestimmt (1).

Zur Ausführung werden 1 g Stahlspäne im 400-ccm-Becherglas in 30 ccm Salzsäure 1,19 gelöst. Nach dem Lösen oxydiert man mit konz. Salpetersäure und gibt 80 ccm 15proz. Überchlorsäure hinzu. Dann wird die Lösung bis zum starken Rauchen eingedampft. Nach dem Erkalten wird mit etwas Wasser verdünnt. Unter Rühren gießt man diese Flüssigkeit in ein 600-ccm-Becherglas, welches 100 ccm Ammoniumtartratlösung, 80 ccm konz. Ammoniak und 40 ccm Kaliumferricyanidlösung enthält, wobei zu beachten ist, daß stets ein Überschuß an Kaliumferricyanid vorliegt. Diesen Überschuß titriert man mit Kobaltnitratlösung, deren Titer mit Normalstahl gestellt ist, unter Umrühren bis zum Sprung zurück.

B e m e r k u n g e n

(1) Da Schnellstähle im Durchschnitt 0,3% Mangan enthalten, muß für Mangan 0,5 ccm von der verbrauchten Ferricyankaliumlösung in Abzug gebracht werden.

Arsen

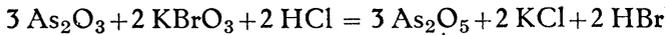
5—10 g werden im 400-ccm-Becherglas mit 10 g Kaliumchlorat versetzt und hierauf mit 100 ccm Salzsäure 1,19 unter zeitweisem Kühlen gelöst (1). Die Lösung wird zur Vertreibung des Chlors eingeeengt. Nach dem Erkalten nimmt man mit wenig Wasser auf. Der Graphit und die Kieselsäure werden abfiltriert und das Filtrat in den Destillationskolben übergespült. Zu der Lösung im Kolben gibt man dann noch 1 g Kaliumbromid und 3 g Hydrazinsulfat (2), die man in möglichst wenig Wasser gelöst hat. Man erhitzt zum Sieden, destilliert unter guter Kühlung so weit, daß nur noch etwa 25—30 ccm im Kolben verbleiben, bzw. bis der Kolbeninhalt dick-

¹ Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 9 (1935/36) S. 487—498.

flüssig wird, gibt nach dem Abkühlen nochmals 50 ccm Salzsäure 1,19 zu und destilliert zu Ende. Im Destillat kann nun das Arsen bestimmt werden:

1. Durch Titration mit $\frac{n}{10}$ Kaliumbromat.

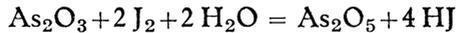
Das Destillat wird mit einem Tropfen Methylorange versetzt, auf 60–70° erwärmt (3) und bis zum Verschwinden der Rotfärbung titriert (4). Die Umsetzung geschieht nach folgender Gleichung:



$$\text{Berechnung: } \frac{\text{Verbrauchte ccm K}_2\text{BrO}_3\text{-Lösung} \cdot 0,3745}{\text{Einwaage}} = \% \text{As}$$

2. Durch Titration mit $\frac{n}{10}$ Jodlösung.

Zu diesem Zweck neutralisiert man das Destillat am besten mit festem Ammonkarbonat (5), macht wieder schwach salzsauer und gibt so viel Natriumhydrogenkarbonat hinzu, bis die Lösung deutlich alkalisch ist. Hierauf titriert man nach Zusatz von Stärkelösung bis zur Blaufärbung. Hierbei gilt folgende Gleichung:



$$\frac{\text{Verbrauchte ccm Lösung} \cdot 0,3745}{\text{Einwaage}} = \% \text{As}$$

3. Gewichtsanalytisch.

Das Destillat wird mit 30 ccm Salpetersäure 1,4 versetzt, eingedampft und der Rückstand in Wasser gelöst. Jetzt macht man die Lösung alkalisch und fällt das Arsen mit 25 ccm Magnesia-mixtur. Nachdem man 12 Stunden hat stehengelassen, wird filtriert, verascht und als Magnesiumpyroarseniat gewogen.

$$\frac{\text{Auswaage} \cdot 48,26}{\text{Einwaage}} = \% \text{As}$$

Bemerkungen

(1) Salpetersäure stört bei der Destillation. Beim direkten Lösen in Salzsäure verflüchtigt sich das Arsen als Arsen(III)chlorid.

(2) Ohne Zugaben von Bromkali und Hydrazinsulfat ist die Destillation nach zweimaligem Destillieren nicht quantitativ. Das Arsen liegt nämlich nach dem oxydierenden Lösen in 5wertiger Form vor. Um es zu destillieren, muß es jedoch in die 3wertige Form übergeführt werden. Dies geschieht durch das Hydrazinsulfat.

(3) In der Kälte ist der Umschlag schlecht zu sehen, beim Erhitzen auf 60–70° verflüchtigt sich das Arsen(III)chlorid noch nicht.

(4) Das Methylorange wird durch das überschüssige Kaliumbromat oxydiert, daher entfärbt.

(5) Man nimmt Ammonkarbonat, um die mit Ammoniak auftretende Reaktionswärme zu vermeiden.

Aluminium

In legierten und unlegierten Stählen

5 g werden im 400-cm-Becherglas in 60 ccm Salzsäure 1,19 gelöst, durch tropfenweise Zugabe von Salpetersäure 1,4 oxydiert und bis zur Sirupdicke eingengt, wobei sich jedoch noch keine Kristalle ausscheiden dürfen (1). Hierauf spült man in einen Rothschen Schüttelapparat unter Verwendung von möglichst wenig Salzsäure 1,12 (2). Nachdem man gut umgeschüttelt hat, gibt man zur kalten Lösung 60 ccm äthergesättigte Salzsäure 1,19 (3). Nach dem Vermischen der Lösungen füllt man die Kugel fast restlos mit Äther an, schüttelt gut durch und kühlt dabei, wenn nötig, unter der Leitung ab (4). Man läßt einige Zeit ruhig stehen, wobei sich die Flüssigkeit in zwei Schichten trennt, und zwar in eine obere grüne, aus Äther bestehende, die das Eisenchlorid, und eine untere salzsaure, die die sonst noch vorhandenen Metalle enthält und je nach deren Art und Menge verschieden gefärbt ist (5). Diese Lösung läßt man in die untere Kugel ab, wobei man darauf achtet, daß nichts von der oberen Schicht mitkommt. Nach einiger Zeit läßt man den in der oberen Kugel sich noch angesammelten Rest gleichfalls in die untere Kugel ab. Zum Nachspülen und Entfernen der in der Ätherschicht evtl. noch vorhandenen salzsäurelöslichen Chloride gibt man 10 ccm Äthersalzsäure in die obere Kugel und zur Beseitigung der geringen Mengen von Eisen aus der salzsauren Lösung füllt man in die untere Kugel 20 ccm Äther, schließt die Hähne und schüttelt gut durch. In beiden Kugeln trennen sich nach kurzer Zeit die salzsaure von der ätherischen Lösung. Aus der unteren Kugel läßt man nun die Flüssigkeit in ein Becherglas ab, wobei man mit Äthersalzsäure 1,12 nachspült, und bringt die salzsaure Lösung aus der oberen Kugel in die untere. Man schüttelt nun, nachdem man in die obere Äthersalzsäure 1,12 gegeben hat, nochmals durch und läßt, nachdem die Trennung in zwei Schichten stattgefunden hat, aus der unteren Kugel die salzsaure Schicht in das Becherglas zur Hauptlösung ab. Dies Nachschütteln wiederholt man zwei- bis dreimal.

Aus der salzsauren Lösung wird zunächst der Äther durch möglichst tiefes Eindampfen verjagt, dann werden 20 ccm Schwefelsäure 1:1 zugesetzt und abgedampft, bis die Schwefelsäure abzurauchen beginnt. Nach dem Erkalten nimmt man mit Wasser auf, kocht, bis die Sulfate in Lösung gegangen sind und filtriert die

Kieselsäure ab. Diese wird mit Flußsäure abgeraucht; ein im Platintiegel verbleibender Rückstand mit Kaliumhydrogensulfat aufgeschlossen und mit dem schwefelsauren Filtrat vereinigt.

In den vereinigten Lösungen wird jetzt mit Natronlauge (reinst aus Natrium) der Eisenrest sowie das gesamte Chrom, Nickel, Mangan, Titan gefällt, gut durchgekocht und in einen 500-ccm-Meßkolben übergespült. Nach dem Abkühlen wird bis zur Marke aufgefüllt, gut durchgemischt und durch ein Faltenfilter filtriert. Von dem alkalischen Filtrat entnimmt man bei aluminiumreichen Stählen 100 ccm = 1 g, bei aluminiumärmeren entsprechend mehr, verdünnt, neutralisiert mit verdünnter Salzsäure und setzt 15 ccm Essigsäure hinzu. Hierauf fällt man in der siedenden Lösung das Aluminium mit 20 ccm Diammoniumphosphatlösung 10proz. durch 15 Minuten langes Kochen. Der Niederschlag wird durch ein 11-cm-Weißbandfilter filtriert, und nachdem er mit heißem Wasser gut ausgewaschen ist, mit heißer Salzsäure in das Fällungsgefäß zurückgelöst. Zur Lösung werden 20 ccm Salzsäure 1,19 hinzugegeben und die Fällung nach dem Neutralisieren wiederholt. Der durch ein 11-cm-Weißbandfilter mit Filterschleim filtrierte Niederschlag wird gut ausgewaschen, getrocknet und langsam (6) verascht. Man glüht den Niederschlag möglichst bei einer Temperatur von 1200° etwa 2 Stunden lang. Der Faktor zur Umrechnung auf Procente Aluminium beträgt 22,12 dividiert durch die Abnahme.

B e m e r k u n g e n

(1) Bei hochlegierten Siliciumstählen wird die Kieselsäure vor dem Äthern filtriert, verascht und mit Schwefelsäure-Flußsäure abgeraucht. Der hierbei verbleibende Rückstand muß mit Kaliumhydrogensulfat aufgeschlossen, mit Wasser gelöst und mit der ausgeätherten Lösung vereinigt werden.

(2) Man kann bei geschicktem Arbeiten mit 10—15 ccm Salzsäure auskommen. Zu große Salzsäuremengen stören bei der Ausätherung.

(3) Die Äthersalzsäure stellt man her durch Mischen von Salzsäure 1,19 bzw. 1,12 mit Äther bis zur vollständigen Sättigung. Die Mischung wird hierbei sehr warm, man muß daher den Äther in geringen Mengen zusetzen und gut kühlen. Aus diesem Grund darf man den Äther auch nicht direkt in die Lösung geben, weil sonst die Erwärmung der Flüssigkeit so hoch werden kann, daß eine Reduktion des Eisenchlorids durch den Äther eintritt.

(4) Man muß langsam schütteln und häufig die Hähne öffnen, damit der verdampfende Äther entweichen kann.

(5) Nickel färbt hellgrün, Chrom dunkelgrün, Kobalt blau (beim Verdünnen rosa werdend), Vanadin blaugrün. Bei Verwendung von Äther mit Wasserstoffsuperoxyd erscheint Vanadin bräunlichrot.

Kleine Mengen Titan färben braungelb, größere Titanmengen scheiden oft flockiges Titandioxyd ab. Fehlen Legierungselemente, eig die ausgeätherte Lösung hellgelbe bis hellgrüne Farbe.

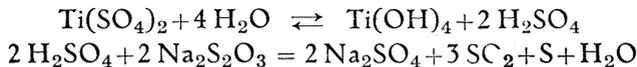
(6) Möglichst langsames Veraschen ist notwendig, weil das Aluminiumphosphat leicht unverbrannte Filterkohle einschließt, die dann nur schwer zu verbrennen ist.

Titan

a) **Gewichtsanalytische Bestimmung.** 0,5—10 g Späne werden im 400-ccm-Becherglas mit 60 ccm Salzsäure 1,19 unter Zugabe von einigen Kubikzentimetern Salpetersäure 1,4 gelöst. Hierauf wird bis zur Sirupdicke eingedampft, wobei sich jedoch keine Kristalle ausscheiden dürfen. Diese konz. Lösung gibt man nun in einen Rotheschen Schüttelapparat.

Das Ausäthern des Eisens geschieht dann wie es bei der Aluminiumbestimmung im Stahl beschrieben ist (siehe dort).

Aus der salzsauren Lösung wird zunächst der Äther durch möglichst tiefes Eindampfen verjagt, dann werden 10 ccm Schwefelsäure 1 : 1 zugegeben und bis zum Abrauchen derselben eingedampft. Nach dem Erkalten füllt man mit Wasser auf, bis die Sulfate in Lösung gegangen sind, und filtriert die Kieselsäure ab. Diese wird wie üblich verascht und mit Flußsäure unter Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure abgeraucht. Ein etwa im Platintiegel verbliebener Rückstand wird mit Kaliumhydrogensulfat aufgeschlossen und mit dem Kieselsäurefiltrat vereinigt. Diese Lösung wird mit Soda neutralisiert, mit 2 ccm verdünnter Schwefelsäure und 6 g Natriumthiosulfat versetzt. Hierauf gießt man sie in 400 ccm siedendes Wasser und hält unter ständigem Bewegen des Glases 1—2 Stunden im Kochen, wobei das verdampfende Wasser ersetzt werden muß. Das nach der Gleichung



gebildete Titan(IV)oxydhydrat-Schwefelgemisch wird durch ein 11-cm-Weißbandfilter mit Filterschleim filtriert, mit ammonnitrat-haltigem Wasser gewaschen, vorsichtig verascht, geglüht und als Titan(IV)oxyd gewogen.

$$\frac{\text{Auswaage} \cdot 59,95}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Ti}$$

b) **Kolorimetrische Bestimmung.** Von dem titanhaltigen und einem titanfreien Stahl werden je 1 g in 200-ccm-Bechergläser eingewogen und mit 10 ccm verdünnter Schwefelsäure gelöst. Nachdem

die Lösung mit 1—2 ccm Salpetersäure oxydiert ist, wird bis zum Abrauchen der Schwefelsäure eingedampft. Hierauf werden 10 ccm verdünnte Schwefelsäure zugegeben und die Sulfate mit Wasser in Lösung gebracht. Nachdem die Kieselsäure abfiltriert ist, gibt man 5 ccm Phosphorsäure 1,7 und 5 ccm 3proz. Wasserstoffsuperoxydlösung hinzu und füllt im Meßkolben auf 500 ccm auf. Von beiden Lösungen werden je 50 ccm in ein 100-ccm-Neßlerrohr abgenommen. In die Probe des titanfreien Stahles gibt man aus einer Bürette so lange Titanvergleichslösung hinzu, bis Farbenübereinstimmung mit dem zu untersuchenden Stahl erreicht ist.

1 ccm der Vergleichslösung entspricht 0,01 % Titan. Durch Multiplikation der verbrauchten Kubikzentimeter mit dieser Zahl erhält man den Titangehalt.

Bemerkungen

Die Vergleichslösung wird wie folgt hergestellt.

Etwa 1 g Titankaliumfluorid werden in einer Platinschale vorsichtig erwärmt und durch schwaches Durchglühen entwässert. Nach dem Erkalten wägt man 0,5012 g ab, übergießt sie in einer Platinschale mit 10 ccm Schwefelsäure 1,4 und erwärmt bis zum Auftreten starker Schwefelsäuredämpfe. Nach dem Erkalten gibt man 10 ccm Schwefelsäure 1,84 hinzu und engt auf etwa 5 ccm ein. Hierauf spült man in einen 1000-ccm-Meßkolben, gibt nochmals 5 ccm Schwefelsäure 1,84 hinzu und füllt zur Marke auf.

c) **Photometrische Bestimmung.** Siehe Vanadinbestimmung S. 43.

d) **Potentiometrische Bestimmung nach P. Klinger¹ mit Dickens- und Thanheiser-Potentiometer Modell Krupp.** Die Oxydation des dreiwertigen Titans nach Reduktion mit Zink und Chrom(II)chlorid zum vierwertigen Titan zeigt einen ebenso guten Potentialverlauf wie die Oxydation des Molybdäns. Der Analysengang für die Titanbestimmung im Stahl ist der gleiche, wie er in der Analysenvorschrift für die Molybdänbestimmung beschrieben ist. Es ist nur zu beachten, daß wegen der Beständigkeit des Titankarbid gegenüber Salzsäure die Lösung stets mit Salpetersäure oxydiert werden muß. Auch dann, wenn in der Stahllösung kein Rückstand mehr erblickt werden kann.

Stickstoff

10 g der Späne werden in einem 200-ccm-Becherglas in 60 ccm Salzsäure 1,19 gelöst (1). Die Säure wird möglichst weit abgedampft und die Flüssigkeit mit 150 ccm Wasser in einen 1000-ccm-Steh-

¹ Arch. Eisenhüttenwes. Bd. 8 (1934/35) S. 433—444.

kolben übergespült (2). Man gibt 3—4 Zinkgranalien (3) zu und setzt einen doppelt durchbohrten Gummistopfen (4) auf, der in der einen Bohrung einen Scheidetrichter und in der anderen einen Kjeldahlaufsatz trägt. Letzterer ist mit einem Liebigkühler verbunden, der am unteren Ende einen Kugelvorstöß besitzt (5). Dieser taucht in einen schräg gestellten 300-ccm-Erlenmeyerkolben, in welchem sich 50 ccm $n/100$ Schwefelsäure nebst 5 Tropfen Methylrot (6) befinden. Durch den Scheidetrichter gibt man 200 ccm 20proz. Kalilauge (7). Man spült den Scheidetrichter mit etwas Wasser nach, schüttelt den Inhalt vorsichtig um und erhitzt den Kolben langsam zum Sieden. Nachdem 150 ccm überdestilliert sind, dreht man den Hahn des Scheidetrichters auf, stellt den Gasbrenner ab und entfernt das Kugelrohr. Dieses wird mit destilliertem Wasser in den vorgelegten Erlenmeyerkolben ausgespült und die überschüssige Schwefelsäure zurücktitriert. Die Titration ist beendet, wenn der rötliche Farbton des Methylrot in grünlichgelb umschlägt (8). Nach Bendigung der Destillation muß der Blindwert festgestellt werden. Dies geschieht dadurch, daß man zur ausdestillierten Lösung die gleiche Menge Kalilauge gibt wie beim Hauptversuch und nochmals überdestilliert. Der jetzt festgestellte Verbrauch an vorgelegter Schwefelsäure ist vom Gesamtverbrauch abzuziehen, z. B.

beim Versuch verbraucht: 10 ccm Schwefelsäure
 beim Blindwert wird verbraucht: 0,5 ccm
 dann ist 10,0
 — 0,5

9,5 ccm Schwefelsäure bei 10 g Einwaage
 $9,5 \cdot 0,0014 = 0,013$ % Stickstoff.

Berechnung: Vorgelegte $n/100$ Schwefelsäure weniger zurücktitrierte $n/100$ Natronlauge ist die für die Bindung des Ammoniaks verbrauchte Schwefelsäure, die um den beim Blindversuch ermittelten Wert zu verringern ist. Die so erhaltene Zahl bei 10 g Einwaage mit 0,0014 multipliziert ergibt die Prozente an Stickstoff.

B e m e r k u n g e n

(1) Stickstoff liegt im Stahl nur in Form von Nitrid vor. Beim Lösen in Säure wird dieses in Ammonsalze übergeführt, aus dem dann nach Laugezusatz Ammoniak abdestilliert werden kann.

(2) Unlegierter Stahl ist in Säure vollständig löslich. Bei legiertem Werkstoff können unlösliche Nitride vorliegen. Diese werden abfiltriert und im Kjeldahlkolben mit 20 ccm Schwefelsäure 1,84, 10 g Kaliumsulfat und 1 g Kupfersulfat bzw. 5—10 g Selenreaktionsgemisch nach Wieninger aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen wird

der Aufschluß mit Wasser aufgenommen und mit dem Säurelöslichen vereinigt.

(3) Die Zinkgranalien wirken durch Wasserstoffentwicklung als Siedesteinchen und vermeiden so das Stoßen der Flüssigkeit.

(4) Der Gummistopfen muß vor der erstmaligen Benutzung 20 Minuten mit der 20proz. Kalilauge und anschließend mit Wasser ausgekocht werden.

(5) Praktischer ist die Verwendung des Kruppschen Stickstoffbestimmungsapparates.

(6) Methylorange ist wegen seines schlecht erkennbaren Farbumschlages nicht gut verwendbar.

(7) Dieselbe hat man mit Zinkgranalien $\frac{1}{2}$ Stunde lang unter Ersatz des verdampften Wassers kochen lassen.

(8) Zur besseren Erkennung des Endpunktes kann man die Titration auch potentiometrisch mit dem Titriergefäß der Schwefelapparat von Holthaus ausführen.

Ferro-Chrom

a) **Titrimetrisch.** 1 g feinstgeriebene Probe werden mit 6 g Natriumsuperoxyd in einem Eisen-, Nickel- oder Alsinntiegel (1)¹ von 40 ccm Inhalt mit Hilfe eines Glasstabes innig gemischt. Der Tiegel wird dann über kleiner Flamme erhitzt, bis die Masse in Fluß gekommen ist. Nun steigert man die Bunsenflamme bis zur vollen Größe und erhitzt den Tiegel unter ständigem Umschwenken bis der Aufschluß beendet ist, was nach ungefähr 2 Minuten der Fall ist (2). Nachdem der Tiegel etwas abgekühlt ist, gibt man ihn in ein bedecktes Becherglas und füllt mit destilliertem Wasser bis zur Höhe des Tiegels. Sobald die erste stürmische Reaktion, die durch das sich zersetzende Natriumsuperoxyd hervorgerufen wird, beendet ist, kocht man zur Zerstörung des Natriumsuperoxyds (3) noch etwa 10 Minuten unter vorsichtigem Schwenken des Glases und läßt erkalten. Tiegel und Deckel werden abgespült und die Lösung auf 1000 ccm aufgefüllt. Die gut durchgeschüttelte Probe filtriert man durch ein trockenes Faltenfilter in ein trockenes Gefäß (4), nimmt 100 ccm = 0,1 g ab (5), verdünnt im 1000-ccm-Erlenmeyerkolben auf etwa 300 ccm, setzt zwei Tabletten = 1 g Kaliumjodid und 40 ccm Salzsäure 1,12 (6) hinzu, läßt einige Minuten stehen (7) und titriert mit Natriumthiosulfat unter Benutzung von Stärke als Indikator.

¹ Die *Alsinntiegel* halten 30 und mehr Aufschlüsse aus. Das beim Auslaugen der Schmelze an der Tiegelwandung haftenbleibende Eisenoxyd stört nicht bei der Weiterbenutzung. Keinesfalls darf der Tiegel mit Salzsäure gereinigt werden, da trotz nachfolgendem Auskochen mit Wasser immer Reste von Chloriden im Tiegel verbleiben und beim Erhitzen denselben zerstören. Man braucht die Tiegel lediglich bei 120–130° zu trocknen.

Die Einstellung der Natriumthiosulfatlösung erfolgt durch chemisch reines bei 100° getrocknetes Kaliumbichromat. 1,4142 g werden davon im 1000-ccm-Meßkolben in Wasser gelöst, 100 ccm abgenommen, zwei Tabletten = 1 g Kaliumjodid und 40 ccm Salzsäure 1,12 hinzugegeben, einige Minuten stehengelassen und mit Natriumthiosulfat unter Verwendung von 5 ccm Stärkelösung als Indikator bis zur Entfärbung titriert.

1,4142 g $K_2Cr_2O_7$ entsprechen 0,5 g Cr.

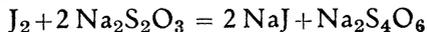
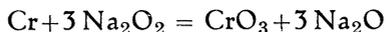
0,14142 g $K_2Cr_2O_7$ entsprechen 0,05 g Cr.

Wenn der Verbrauch an Thiosulfat 47,4 ccm ist, so gibt

$$0,05 : 47,4 = 0,0010505$$

$$1 \text{ ccm} = 0,00105 \text{ g Cr.}$$

Chemischer Vorgang.

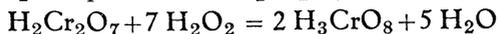
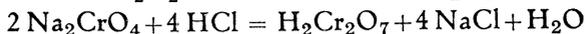
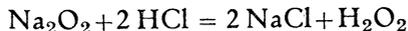


Bemerkungen

(1) Bei Verwendung eines Eisentiegels ist die gelöste Schmelze oft durch reduziertes Chromat grün gefärbt. Man gibt dann beim Kochen einige Körnchen Natriumsuperoxyd zu, wodurch wieder Chromat entsteht.

(2) Da sich Metallkarbide immer schwer aufschließen, muß man bei kohlenstoffreichem Ferro-Chrom länger erhitzen.

(3) Löst man die Schmelze in kaltem Wasser, ohne das Natriumsuperoxyd durch Kochen zerstört zu haben, so kann sich beim Zusatz von Salzsäure Überchromsäure bilden, die rasch unter Sauerstoffentwicklung zerfällt und Chromsalze bildet, so daß ein Teil des vorhandenen Chromates für die Titration verlorengeht.



Man erhält dann statt der gelben eine im ersten Augenblick durch Überchromsäure blau gefärbte, dann grün werdende Lösung.

(4) Den ersten Teil des Filtrates verwirft man, weil das Filter unter eigener Oxydation das Chromat teilweise reduziert.

(5) Größere Chrommengen (als etwa 0,1 g Chrom entsprechen) für die Titration zu verwenden, ist nicht vorteilhaft, da sonst die Lösung gegen das Ende der Titration durch Chrom(III)-Ion stark grün gefärbt ist.

(6) Das Titrieren der mit Schwefelsäure sauer gemachten und mit Eisen(II)sulfat versetzten Probe liefert zu niedrige Resultate.

(7) Man darf nicht gleich nach Zusatz der Reagenzien titrieren, selbst wenn genügend freie Säure vorhanden ist. Die genauesten Resultate erhält man, wenn man etwa 10—15 Minuten bedeckt unter Eiskühlung stehenläßt. Bei sofortiger Titration hat man zu hohen Thiosulfatverbrauch.

b) Potentiometrisch. Der Gang der Bestimmungen ist zunächst der gleiche wie bei der Methode a. Der Unterschied liegt lediglich in der Titration, und zwar wird die Abnahme von 100 ccm = 0,1 g mit Schwefelsäure neutralisiert und 50 ccm Schwefelsäure 1 : 1 im Überschuß zugegeben. Die Titration geschieht mit Eisen(II)sulfatlösung unter Verwendung von Platin-Kalomel als Elektrodenpaar, wobei die Platinelektrode an den Pluspol, die Kalomelektrode an den Minuspol des Potentiometers anzuschließen ist. Gut bewährt hat sich insbesondere das Triodometer (1). Bei demselben wird auf Zeigerausschlag titriert, d. h. der Zeiger des Meßinstruments wandert beim Umschlag über die ganze Skala.

B e m e r k u n g e n

(1) Der Vorteil des Triodometers gegenüber anderen Potentiometern besteht in der Hauptsache darin, daß dieses ein Vollnetzanschlußgerät ist, bei dem durch Verwendung von Röhren neuester Konstruktion die Gitterspannung auf praktisch Null herabgedrückt ist. Es kann nicht nur für potentiometrische Messungen verwendet werden, sondern auch für die Bestimmungen von Leitfähigkeiten, der Dielektrizitätskonstanten sowie zu p_{H} -Messungen, wobei zu beachten ist, daß die potentiometrische Maßanalyse besonders leicht durchführbar ist. Die Genauigkeit ist gegenüber anderen Geräten auf etwa das 10fache gesteigert, d. h. statt $\frac{1}{10}$ können ebensogut $\frac{1}{100}$ bzw. $\frac{1}{1000}$ -Lösungen genommen werden, wodurch die Einwaagen verkleinert werden können. Besonders zu erwähnen sind auch die zu dem Triodometer gehörenden Titrierbirnen, die es gestatten, sauerstoffempfindliche Lösungen unter Luftabschluß oder unter indifferenten Gasen zu titrieren. Ferner kann die Titration mit Hilfe eines Heizrührers in der Wärme vorgenommen werden.

Ferro-Mangan

Die Bestimmung des Mangangehaltes erfolgt nach der Volhard-Methode. Das Nähere siehe dort.

Ferro-Molybdän

a) Gewichtsanalytisch. 1 g der feingepulverten Probe wird in einem Nickeltiegel mit 6 g Natriumsuperoxyd aufgeschlossen. Der Schmelzkuchen wird in Wasser gelöst, gekocht, auf 1000 ccm aufgefüllt und durch ein trockenes Faltenfilter in einen trockenen Kolben filtriert. Vom Filtrat werden 250 ccm = 0,25 g abgenommen und im 800-ccm-Becherglas mit Schwefelsäure angesäuert (1). Hierauf macht man stark ammoniakalisch und sättigt mit Schwefelwasserstoff, bis die Lösung dunkelrot gefärbt ist. Nach etwa 20 Minuten wird mit Schwefelsäure 1 : 5 im geringen Überschuß versetzt, läßt 2 Stunden in der Wärme absetzen, filtriert durch ein 12½-cm-Weißbandfilter mit Filterfasern, wäscht zuerst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, und dann mit warmem, alkoholhaltigem Wasser. Der Niederschlag wird vorsichtig (das Filter extra) im Porzellantiegel verascht und durch schwaches Glühen bei höchstens 550° in Molybdänsäure übergeführt. Die gewogene Molybdänsäure muß noch auf Verunreinigungen mit Kupfer und Eisen geprüft werden. Zu diesem Zweck löst man den Tiegelinhalt mit Ammoniak bei gelinder Wärme auf. Sollte das im Tiegel nicht restlos vor sich gehen, führt man den Tiegelinhalt in ein Becherglas über und setzt das Erwärmen mit Ammoniak fort. Vorhandenes Eisen liegt jetzt als Hydroxyd vor und wird durch Abfiltrieren entfernt, verascht und zurückgewogen. Die Auswaage muß von der oben festgestellten Molybdänauswaage abgezogen werden. Man prüft weiter, ob die Molybdänsäure durch Kupfer verunreinigt war, dadurch, daß man die ammoniakalische Lösung tropfenweise mit Natriumsulfidlösung versetzt. Vorhandenes Kupfer scheidet sich dann als schwarzes Sulfid ab, wird abfiltriert und mit schwach schwefelammonhaltigem Wasser ausgewaschen, geglüht und gewogen (2). Die gefundenen Kupferoxydmengen werden ebenfalls vom Gewicht der ungereinigten Molybdänsäure in Abzug gebracht.

Das auf diese Art ermittelte tatsächliche Gewicht der Molybdänsäure mit 66,65 multipliziert und durch 0,25 dividiert, ergibt Prozente Molybdän.

Bemerkungen

(1) Bei Anwesenheit von Wolfram entsteht beim Ansäuern mit Schwefelsäure eine Fällung. Um Wolfram in Lösung zu halten, gibt man 20 ccm Weinsäure hinzu.

(2) Wenn das Kupferoxyd beim Veraschen im Tiegel schmilzt bzw. zusammenbackt, ist es molybdänhaltig und muß noch einmal mit Natriumsulfid umgefällt werden.

b) Potentiometrisch. Der Aufschluß wird genau so vorgenommen wie bei Ferro-Chrom. Zur Titration werden ebenfalls 100 ccm = 0,1 g verwendet. Diese werden in ein 400-ccm-Becherglas filtriert und mit Salzsäure 1,12 gegen Lackmus neutralisiert. Ist der Umschlagspunkt erreicht, gibt man noch 50 ccm Salzsäure 1,19 im Überschuß zu und spült die Lösung in die Titrierbirne. Als Indikator werden der Lösung 5 ccm Kaliumrhodanid zugesetzt und das Rührwerk eingeschaltet. Es wird das Elektrodenpaar Platin-Kalomel benutzt, wobei die Platinelektrode an den Pluspol und die Kalomelelektrode an den Minuspol des Gerätes anzuschließen ist. Unter Rühren werden erst 3—5 ccm Titan(III)chloridlösung tropfenweise zugesetzt und dann läßt man die Lösung in einem Strahl zufließen. Gegen Ende der Titration erfolgt dann wieder tropfenweiser Zusatz. Der Sprung ist deutlich zu erkennen. Zur Auswertung gelangt der erste große Sprung, bei welchem der Zeiger langsam und zögernd zurückgeht. Bei den vorhergehenden kleineren Sprüngen geht der Zeiger schnell und anhaltend zurück. Titriert man über diesen Punkt hinaus, so werden die Sprünge kleiner und der Zeiger geht weiterhin langsam zurück, ein Zeichen dafür, daß das Reduktionsmittel aus irgendwelchen Gründen stets langsam verschwindet. Der Umschlagspunkt ist trotzdem eindeutig.

Ferro-Silicium

Es gibt 1. das im Hochofen hergestellte Ferrosilicium mit einem Siliciumgehalt bis 15 %. Hiervon wird 1 g in 20 ccm Salzsäure 1,19 mit 2 ccm Brom gelöst. Nach dem vollständigen Lösen dampft man zur Trockne, röstet, nimmt mit Salzsäure 1,12 auf und verfährt wie bei Silicium im Stahl.

2. Das im Elektroofen hergestellte Ferrosilicium mit einem Siliciumgehalt bis 90 %. Hiervon wird bis zu einem Siliciumgehalt von 45 % 1 g, über 45 % 0,5 g in der Achatschale fein gerieben und im Nickel- oder Eisentiegel aufgeschlossen. Zu diesem Zwecke wird das Ferrosilicium mit der zehnfachen Menge eines Gemisches von einem Teil Natriumsuperoxyd (1) und zwei Teilen Natrium-Kaliumkarbonat innig gemischt, mit einer dünnen Schicht des Gemisches bedeckt und über einer Bunsenflamme zunächst langsam, dann kräftig unter öfterem Umschwenken erhitzt. Der Aufschluß ist vollendet, sobald die Schmelze ruhig fließt. Nach dem Erkalten wird der Tiegel in ein Becherglas gebracht und mit kaltem, destilliertem Wasser übergossen, bis der Tiegel gerade bedeckt ist. Wenn die heftige Reaktion, die durch das sich zersetzende Natriumsuperoxyd hervorgerufen

wird, beendet ist, spült man den Tiegel sowie Deckel gut ab. Evtl. mit Hilfe von Gummiwischer und Salzsäure 1,19. Nun gibt man die Lösung in eine flache Porzellanschale, gibt Salzsäure 1,19 hinzu (2), bis alles Eisenhydroxyd in Lösung gegangen und ein Überschuß vorhanden ist (3), dampft zur Trockne und röstet bei 130°. Nach dem Erkalten wird mit Salzsäure 1,19 durchfeuchtet, bis alles Eisenoxyd in Lösung gebracht ist, mit heißem Wasser verdünnt und durch 11-cm-Weißbandfilter filtriert. Man wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser (30 ccm Salzsäure 1,19 auf 1000 ccm) und verascht. Das Filtrat und das Waschwasser müssen noch zweimal zur Trockne gedampft werden, um die letzten Reste der gelösten Kieselsäure abzuschneiden. Diese wird ebenfalls abfiltriert und im Platintiegel verascht (4). Nach dem Wägen wird mit Wasser befeuchtet; 2—3 Tropfen Schwefelsäure (5) hinzugegeben und mit Flußsäure abgeraucht (6). Bei Austauschanalysen bzw. bei Differenzen mit dem Lieferwerk muß nach folgender Art gearbeitet werden:

Der Aufschluß des Ferrosiliciums erfolgt durch Natriumhydroxyd und Salpeter im geräumigen Reinnickel- oder Silbertiegel. Ungefähr 10 g Natriumhydroxyd und 2 g Salpeter werden im Tiegel niedergeschmolzen, wobei die Schmelze durch vorsichtiges Schwenken des Tiegels so an der Tiegelwandung verteilt wird, daß diese möglichst vollständig davon bedeckt ist. Die Unterseite des Tiegeldeckels wird durch Verschmelzen eines Stückchens Ätznatron ebenfalls überzogen. Nach Erkalten des Tiegels bringt man 0,4672 g (entsprechend dem derzeit geltenden Atomgewicht des Si) feinst gepulvertes Ferrosilicium möglichst gleichmäßig auf den Schmelzkuchen, bedeckt mit etwa 0,5 g gepulvertem Ätznatron und 0,5 g Natriumhydrogenkarbonat, um Verpuffung durch den beim Aufschluß entstehenden Wasserstoff zu verhindern. Außerdem fügt man noch 2 Tropfen etwa 30proz. Natronlauge zu, bedeckt den Tiegel mit dem in oben beschriebener Weise vorbereiteten Deckel und erhitzt vorsichtig über kleiner Flamme oder auf schwach eingestellter elektrischer Heizung bis zum Beginn der Reaktion, die sich durch Gasentwicklung bzw. Gasentweichung zwischen oberem Tiegelrand und Deckel anzeigt. Ist die erste Reaktion vorbei, so wird der Tiegel etwas stärker erhitzt, bis die Schmelze ruhig fließt, und etwa 10 Minuten in Fluß gehalten. Gegen Schluß wird auch der Tiegeldeckel bei schräg nach unten gerichtetem Brenner mit der Flamme überfächelt. Um Verluste an Silicium zu verhindern, empfiehlt es sich, den Deckel die ganze Zeit über durch leichtes Niederhalten mit der Zange an den Tiegel anzudrücken.

Nach dem Erkalten des Aufschlusses wird der Schmelzkuchen in einer Porzellanschale in Wasser unter vorsichtiger Zugabe von verdünnter Salzsäure gelöst (Schale mit Uhrglas bedeckt halten!) und

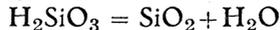
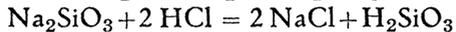
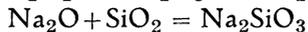
auf der Platte zur Staubtrockne verdampft, und 2 Stunden auf etwa 150° erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der Rückstand mit möglichst wenig konz. Salzsäure befeuchtet, mit heißem Wasser aufgenommen und filtriert. Das Auswaschen auf dem Filter erfolgt mit möglichst wenig säureversetztem Wasser bis zum Verschwinden der Eisenreaktion; das Filtrat wird nochmals zur Staubtrockne verdampft und der Rückstand in gleicher Weise wie bei der ersten Kieselsäureabscheidung behandelt. Die so erhaltenen zwei Filter werden feucht in einem Platintiegel verascht und der Glührückstand gewogen: Wägung 1.

Die im Tiegel verbleibende, nicht ganz reine Kieselsäure wird mit reiner Flußsäure unter Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure abgeraucht, der Rückstand bis zur Gewichtskonstanz scharf geglüht und wieder gewogen: Wägung 2.

Der Unterschied zwischen Wägung 1 und 2 ergibt bei Berücksichtigung des Kieselsäuregehaltes der zum Aufschluß verwendeten Reagenzien (Blindprobe) durch Multiplikation mit 46,72 den Prozentgehalt des zu prüfenden Ferrosiliciums an Silicium bei einer Einwaage von 1 g.

Bei einer Einwaage von 0,4672 g ist die Differenz zwischen Wägung 1 und 2 gleich dem Silicium-Gehalt.

Chemischer Vorgang



Bemerkungen

(1) Man kann auch mit der zehnfachen Menge Natrium-Kaliumkarbonat aufschließen, muß aber dann einen Platintiegel benutzen, da der Karbonataufschluß eine höhere Temperatur benötigt. Ferner muß sehr gut gemischt werden, denn wenn Ferrosilicium am Boden des Tiegels liegenbleibt, legiert es sich beim Erhitzen mit dem Platin und der Tiegel wird beschädigt.

(2) Der Inhalt der Schale darf nicht alkalisch sein, weil sich sonst Kieselsäure aus der Glasur lösen kann.

(3) Beobachtet man noch ungelöste Ferrosiliciumteilchen, dann muß der Aufschluß wiederholt werden. Schwarze Flitterchen, die sich rasch zu Boden setzen, bestehen aus Glühspan und stammen von den Wandungen des Tiegels.

(4) Größere Mengen Kieselsäure werden, wie untenstehende Tabelle zeigt, erst beim Glühen auf 1000° vollständig wasserfrei.

Erhitzungs- temperatur °C	Wassergehalt Gew.-%	Erhitzungs- temperatur °C	Wassergehalt Gew.-%
200	6,6	700	1,0
300	5,1	800	0,7
400	3,80	900	0,4
500	2,57	1000	0,0
600	2,20		

(5) Vergleiche Bemerkung 7 der Siliciumbestimmung im Stahl. Bei Anwesenheit von viel Kohlenstoff hinterbleibt nach dem Abrauchen mit Flußsäure nicht metallisches, sondern blauschwarzes Siliciumkarbid oder Siloxikon $\text{Si}_2\text{C}_2\text{O}$. Es ist nötig, diesen Rückstand mit Atznatron aufzuschließen.

(6) Um den Tiegel zu reinigen, gibt man in denselben verdünnte Salzsäure und so lange kleine Mengen Zinn(II)chlorid hinzu, bis sich das Eisenoxyd vollständig gelöst hat.

Ferro-Vanadin

a) Potentiometrische Bestimmung mit Umschlagsелеktrode. 0,5 g Ferrovanadin werden in 20 ccm Salpetersäure (1,20), 1 ccm Salzsäure (1,12) und 10 ccm konz. Schwefelsäure im 400-ccm-Becherglas gelöst und die Lösung bis zum starken Rauchen der Schwefelsäure erhitzt. Dann läßt man abkühlen, verdünnt mit 200 ccm 10proz. Schwefelsäure und bringt die Lösung in die Titriervorrichtung des Potentiometers. Nach Einschaltung des Rührers werden in der Kälte zunächst bis zur schwachen Rosafärbung Kaliumpermanganatlösung (6 g im Liter) hinzugegeben und dann noch einen Überschuß von 5 ccm. Nach 10—20 Minuten langem Einwirken zerstört man das überschüssige Kaliumpermanganat durch Zugabe von 6—7 ccm Oxalsäurelösung (12,5 g im Liter) und titriert kalt nach konstanter Potentialeinstellung mit einer eingestellten Eisen(II)sulfatlösung, die 50 g in 1000 ccm 20proz. Schwefelsäure enthält, unter Verfolgung der Potentialkurve oder gegen die Umschlagsелеktrode.

Die Titerstellung der Eisen(II)sulfatlösung erfolgt mit Ferrovanadin von bekanntem Vanadengehalt oder mit reiner Vanadinsäure.

b) Potentiometrische Bestimmung mit dem Triodometer. 0,5 g der Probe werden im 800-ccm-Becherglas in 20 ccm Salpetersäure 1,2 und 10 ccm HCl 1,19 unter Erwärmen gelöst. Hierauf werden 50 ccm verdünnter Schwefelsäure zugegeben und bis zum starken Abrauchen erhitzt. Wenn die Lösung abgekühlt ist, wird mit Wasser verdünnt und kurz aufgekocht. Nach dem Erkalten spült man die Probe in den Titrierbecher und bringt das Elektrodenpaar Platin-Kalomel ein.

Man oxydiert mit etwas Kaliumpermanganat bis zur bleibenden Rosafärbung, gibt Kaliumpermanganatlösung im Überschuß hinzu und läßt dies einige Minuten einwirken. Der Überschuß an Permanganat wird mit Oxalsäure zurückgenommen. Wenn die Rosafärbung verschwunden ist, wird das Gerät eingeschaltet, Zeigerkonstanz abgewartet und das Vanadin mit Eisen(II)sulfat titriert. Der Zeiger gibt beim Endpunkt der Titration einen über ungefähr 10 Skalenteilstriche gehenden Ausschlag.

Um den Titer des Eisen(II)sulfat zu stellen, benutzt man entweder eine Ferro-Vanadinprobe bekannten Vanadiningehaltes und behandelt sie wie die zu bestimmende Probe oder man benutzt Vanadinsäure.

Berechnung: Die Berechnung ist analog der der Chrombestimmung.

c) Maßanalytisches Verfahren nach Reduktion mit Salzsäure. 0,3 g Ferrovanadin werden in einem 1000-ccm-Erlenmeyerkolben in 20 ccm Salpetersäure 1,2, 1 ccm Salzsäure 1,12 und 40 ccm Schwefelsäure 1,4 in der Wärme gelöst. Hierauf wird, ohne daß die Lösung zum Kochen kommt, bis zum Rauchen der Schwefelsäure eingedampft. Nach dem Abkühlen versetzt man mit 50 ccm Salzsäure 1,12 und erhitzt wieder bis zum Rauchen. Der Salzsäurezusatz und das Abrauchen wird noch zweimal wiederholt. Zuletzt raucht man, um die Salzsäure restlos auszutreiben, einige Zeit ab. Nach dem Abkühlen, wobei der Kolben um das Eindringen oxydierender Gase zu verhindern, mit einem Uhrglas bedeckt ist, wird mit abgekochtem Wasser auf etwa 300 ccm verdünnt und erwärmt, bis alles gelöst ist. Dann wird nach Zugabe von 5 ccm Pphosphorsäure 1,7 (1) auf 70° erhitzt und mit Kaliumpermanganatlösung bis zum Umschlag von gelb auf schwach bräunlich (2) titriert.

$$\frac{\text{Verbrauchte ccm KMnO}_4\text{-Lösung} \cdot \text{Faktor}}{\text{Einwaage}} = \% \text{ V}$$

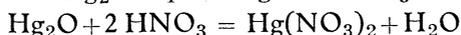
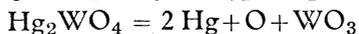
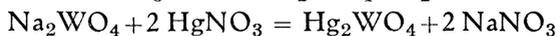
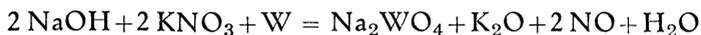
Bemerkungen

(1) Die Phosphorsäurezugabe ist nötig, um farbloses Eisenphosphat zu bilden.

(2) Die Titerstellung der Kaliumpermanganatlösung siehe unter Kapitel Titerstellungen. Um aber den Endpunkt der Titration gut zu erfassen, ist es notwendig, eine Vergleichstitration unter Verwendung reiner Vanadinsäure durchzuführen. Beim Vergleich noch nicht titrierter Proben und solchen, welche austitriert sind, gelingt es, den Umschlagspunkt genau zu erfassen.

Ferro-Wolfram

Dem Wolframgehalt entsprechend werden 1—2 g der im Stahlmörser zerkleinerten und in der Achatschale feingeriebenen Probe im Nickeltiegel (1) mit etwa 8 g Natriumhydroxyd und 1 g Kaliumnitrat über einer Bunsenflamme langsam aufgeschlossen. Wenn die Schmelze ruhig fließt, läßt man den Tiegel erkalten, bringt ihn in ein 800-ccm-Becherglas, das man so weit mit Wasser füllt, daß der Tiegel gerade bedeckt ist. Nach dem Herauslösen der Schmelze, welches man durch Kochen beschleunigt, nimmt man den Tiegel heraus und spritzt ihn sorgfältig mit heißem Wasser ab. Die Flüssigkeit wird nun unter Zusatz von 0,5 ccm 30proz. Wasserstoffsuperoxyd aufgekocht und nach kurzem Absetzen filtriert. Das Filter wird in dem Aufschlußtiegel verascht und nochmals mit etwas Natriumhydroxyd und Kaliumnitrat geschmolzen. Das Filtrat dieses Aufschlusses wird mit dem ersten Filtrat (2) vereinigt und auf 1000 ccm aufgefüllt. Hiervon werden 250 ccm abgenommen, mit 2—3 Tropfen Phenolphthalein versetzt und mit Salpetersäure 1,2 neutralisiert. Aus der schwach salpetersauren heißen Lösung fällt man dann das Wolfram und die Kieselsäure mit Quecksilber(I)nitrat (Merkuronitrat) und etwas Quecksilber(II)oxyd, welches man in Wasser aufgeschlämmt hat (3). Man kocht auf, läßt das Quecksilber(II)wolframat absitzen und prüft, nachdem die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit klar geworden ist, auf Vollständigkeit der Fällung. Jetzt wird filtriert und das Filter mit heißem quecksilber(I)nitrat-haltigem Wasser gründlich ausgewaschen. Den am Glasstab bzw. der Becherglaswandung festhaltenden Niederschlag reibt man mit einem Stückchen Filterpapier, das evtl. mit etwas Salpetersäure befeuchtet ist, ab. Im Porzellantiegel wird unter dem Abzug (4) über dem Bunsenbrenner verascht und geglüht. Den Glührückstand, welcher außer Wolframsäure Kieselsäure enthält, pinselt man in einen Platintiegel über, wägt wieder und raucht die Kieselsäure nach bekannter Weise mit Flußsäure ab. Der durch Zurückwiegen ermittelte Gewichtsverlust ergibt den Gehalt an Kieselsäure. Dieser muß von der ersten Auswaage abgezogen werden, um die reine Wolframsäure zu erhalten. Diese mit 79,30 multipliziert, ergibt Prozente Wolfram.

Chemischer Vorgang

B e m e r k u n g e n

(1) Die Hälfte der Aufschlußmasse wird vorher im Nickeltiegel geschmolzen. Die Schmelze läßt man unter Umschwenken erkalten, wodurch die Tiegelwand vor der direkten Berührung mit Ferrowolfram geschützt ist.

(2) Das Filtrat enthält das gesamte Wolfram und Silicium, der Niederschlag das gesamte Eisen und Mangan.

(3) Durch den Zusatz größerer Mengen der stets etwas sauren Quecksilber(I)nitratlösung gelangt überschüssige Säure in die Lösung; dieselbe kann durch Ammoniaksalze unschädlich gemacht werden. Da aber ein Überschuß von Ammoniak zur Folge hat, daß die Lösung wolframhaltig bleibt, so gibt man vorteilhafter aufgeschlammtes Quecksilberoxyd zur Bindung der Säure hinzu.

(4) Da sich beim Veraschen Quecksilber verflüchtigt, muß wegen der Giftigkeit desselben unter dem Abzug gearbeitet werden.

Zweiter Teil

Metalle

Aluminium-Aluminiumlegierungen

Verunreinigungen bzw. Legierungsbestandteile sind Silicium, Zinn, Eisen, Kupfer, Zink, Magnesium, Natrium, Kohlenstoff, Phosphor, Schwefel und Titan.

5 g Legierung bzw. 10 g Reinaluminium werden mit 125 bzw. 250 ccm Wasser übergossen und durch Zugabe von 20 bzw. 40 g festem Ätznatron (reinst aus Natrium) in Lösung gebracht. Zur Lösung gibt man nun 20 ccm Natriumsulfidlösung, kocht auf und läßt warm absetzen. Der Niederschlag, der Kupfer, Blei, Eisen, Titan, Mangan, Magnesium und Zink enthält, wird mit heißem Wasser, das etwas Natriumsulfid enthält, ausgewaschen. Das Filtrat enthält Aluminium, Antimon und Zinn.

Das Zinn, das als Sulfostannat (Na_2SnS_3) in Lösung ist, wird durch Zugabe von Schwefelsäure 1,4 als Zinnsulfid kochend ausgefällt, noch etwas Schwefelwasserstoff eingeleitet und abfiltriert. Der Niederschlag wird durch Auflösen in Salpetersäure in Zinnsäure übergeführt, wieder filtriert, mit heißem Wasser gut ausgewaschen, verascht, geglüht und gewogen. Auswaage mit 78,77 multipliziert und durch die Einwaage dividiert ergibt *Prozente Zinn*.

Der Natriumsulfidniederschlag wird mit Salpetersäure 1,2 gelöst, die Filterfasern abfiltriert und im Filtrat *Kupfer* und *Blei*, wie im Rotguß, elektrolytisch bestimmt. Zu der von Kupfer und Blei befreiten Flüssigkeit gibt man einige Kubikzentimeter Salzsäure, fällt Eisen, Mangan und Reste von Aluminium nach Zusatz von 15 ccm Ammonchloridlösung und Bromwasser mit wenig Ammoniak (1). Man kocht auf und filtriert durch ein 11 cm qualitatives Filter. Da das Mangan mit Bromwasser und Ammoniak sehr schwer quantitativ abgeschieden wird, muß das Filtrat der ersten Fällung nochmals eingedampft werden, bis kein Ammoniakgeruch mehr vorhanden ist. Hierauf versetzt man nochmals mit Bromwasser und Ammoniak. Ein hierbei entstehender Niederschlag wird ebenfalls abfiltriert. Mit wenig Salzsäure 1,12 löst man das Eisen und Mangan vom Filter in einen 300-ccm-Erlenmeyerkolben, dampft ein, reduziert durch tropfenweise Zugabe von Zinn(II)chloridlösung und titriert das Eisen mit Cer(IV)sulfatlösung, wie in Rotguß beschrieben.

Das *Mangan* wird bei einem Gehalt über 1,5 % nach Volhard, unter 1,5 % nach Smith bestimmt. Zur Bestimmung nach Volhard löst man 5 g Späne in Salzsäure 1,12, oxydiert durch Zugabe einiger Kubikzentimeter Salpetersäure 1,4 und gibt Zinkoxyd hinzu und verfährt weiter wie bei Stahl beschrieben.

Nach Smith löst man 0,2 g Späne in 30 ccm 5proz. Natronlauge. Nach dem Erkalten gibt man 20 ccm Salpetersäure 1,4 hinzu und kocht einige Minuten (2). Hierauf setzt man 50 ccm $\frac{n}{50}$ -Silbernitrat und 15 ccm Ammoniumperoxydisulfat hinzu, erwärmt auf 60° und titriert nach dem Erkalten mit arseniger Säure. Den Titer der arsenigen Säure stellt man mit einer Aluminiumlegierung, deren Mangan Gehalt nach Volhard bestimmt worden ist (siehe Titerstellung in Teil 4).

Magnesium. Im Filtrat des Eisens und Mangans fällt man das Magnesium mit Ammoniumphosphat nach dem Verfahren von Blumenthal. Hierbei ist darauf zu achten, daß die Auswaage an Magnesiumpyrophosphat nicht über 0,2 g beträgt. Das bedeutet, daß, wenn mit einem Gehalt von mehr als 4 % Magnesium in der zu untersuchenden Legierung zu rechnen ist, das Filtrat des Hydroxydniederschlags aufzufüllen und entsprechende Mengen abzunehmen sind. Diese Lösung macht man zunächst schwach salzsauer, versetzt mit 30 ccm Weinsäurelösung (3), 15 ccm Ammonchloridlösung (4) und 30 ccm Ammonphosphatlösung. Jetzt dampft man ein bzw. verdünnt auf ein Volumen bis 150 ccm und nimmt die Hauptmenge der freien Säure mit verdünntem Ammoniak weg. Die Lösung, welche noch völlig klar sein muß, wird auf 70° erwärmt (5) und dann schnell in 50 ccm einer 10proz. Ammoniaklösung gegossen. Das Becherglas wird gut mit Wasser nachgespült. Die Flüssigkeit bleibt zunächst klar, nach einigen Sekunden beginnt die Abscheidung eines weißen kristallinen Niederschlags, dessen Ausfällung durch Zugabe von 30 ccm konz. Ammoniak beschleunigt wird. Nach einigen Stunden, bei Benutzung eines Rührers bereits nach einer halben Stunde, kann der Niederschlag, welcher alles Magnesium und einen Teil des Mangans als Ammonphosphatverbindungen enthält, durch ein 11-cm-Weißbandfilter mit Filterfasern abfiltriert werden. Man wäscht mit ammoniakalischem Wasser, trocknet, verascht und glüht bei möglichst hoher Temperatur (6), bis der Tiegelinhalt völlig weiß ist. Der im Exsikkator erhaltete Tiegel wird ausgewogen. Den Tiegelinhalt löst man mit 15 ccm Salpetersäure 1,2, spült in einen 300-ccm-Erlenmeyerkolben über und titriert das Mangan nach Smith. Der hierbei gefundene Mangan Gehalt wird durch Multiplikation mit 2,584 auf Manganpyrophosphat $Mn_2P_2O_7$ umgerechnet. Dieses Gewicht, von obiger Tiegelauswaage abgezogen, ist das vorhandene Magnesiumpyrophosphat, das mit 21,85 multipliziert und durch die Einwaage dividiert den Prozentgehalt an Magnesium ergibt.

Das Magnesiumfiltrat wird gekocht, bis alles Ammoniak entfernt ist. Zink fällt in der neutralen, nicht konzentrierten heißen Lösung als Zinkammoniumphosphat aus. Man filtriert sofort, wäscht mit heißem Wasser aus, bringt die Hauptmenge des Niederschlages in den Tiegel, verascht das Filter für sich, vereinigt mit der Hauptmenge, glüht und wiegt als Pyrophosphat.

$$\frac{\text{Auswaage} \cdot 42,91}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Zn}$$

Soll die Analysendauer abgekürzt werden, benutzt man für die Magnesium- und Zinkbestimmung eine besondere Einwaage. In der Regel nimmt man hierzu 1 g. Bei einem Magnesiumgehalt von über 4 % jedoch nur 0,5 g. Diese werden in Natronlauge gelöst. Um die geringen Mengen von Eisen und Mangan, welche mit Natronlauge in Lösung gegangen sind, abzuscheiden, setzt man 5 ccm 3proz. Wasserstoffsperoxyd hinzu, kocht auf und filtriert den Niederschlag, der das gesamte Magnesium neben Eisen, Mangan und Kupfer enthält, durch ein 11-cm-Schwarzbandfilter. Im Filtrat befindet sich das Zink.

Zur Magnesiumbestimmung gibt man das Filter nach gutem Auswaschen in das Becherglas zurück und löst mit Salzsäure 1,12 unter Zugabe einiger Kubikzentimeter Salpetersäure. Die Filterfasern werden durch ein qualitatives Filter abfiltriert und in der Lösung nach Zugabe von Weinsäure und Ammonchlorid das Magnesium, wie oben beschrieben, gefällt.

Aus dem zinkhaltigen Filtrat wird das Zink elektrolytisch auf verkupferter (8) Platinelektrode niedergeschlagen. Man arbeitet mit einem Flüssigkeitsvolumen von etwa 150 ccm und 0,5—1 Amp. Stromstärke bei Raumtemperatur. Nach Beendigung der Elektrolyse hebt man das Netz, ohne den Strom zu unterbrechen, aus dem Bad und spritzt gleichzeitig vom oberen Rand her mit destilliertem Wasser ab. Nachdem wiederholt mit Wasser abgewaschen ist, wird mit Alkohol abgespült und im Trockenschrank bei 100° getrocknet.

$$\frac{\text{Auswaage} \cdot 100}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Zn}$$

Silicium (9), 1 bzw. 5 g Späne werden in einem 800-ccm-Becherglas mit 20 bzw. 100 ccm Säuremischung (10) gelöst. Man erwärmt zunächst gelinde bis zur vollständigen Zersetzung des Metalls, dampft ab und erhitzt bis zur Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen (11). Der erkaltete Rückstand wird mit 200 ccm (bei 5 g Einwaage mit 400 ccm) Wasser, welches 5—10 ccm Salzsäure 1,12 enthält, aufgenommen. Das Gemisch von Silicium und Siliciumdioxid filtriert man durch ein 11-cm-Weißbandfilter mit Filterschleim (12), wäscht mit Wasser gut aus und verascht im Platintiegel. Der gewogene Rückstand wird, wenn

kein metallisches Silicium vorhanden ist, mit Schwefelsäure und Flußsäure versetzt und das Siliciumdioxyd abgeraucht. Nach nochmaligem Glühen wird der Tiegel wieder gewogen.

$$\frac{(\text{Auswaage 1} - \text{Auswaage 2}) \cdot 46,72}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Si}$$

Ist metallisches Silicium vorhanden, erkenntlich an der grauschwarzen Farbe des Glührückstandes, so muß dasselbe in Siliciumdioxyd übergeführt werden. Zu diesem Zweck schmilzt man mit dem fünffachen Gewicht von Natrium-Kaliumkarbonat und löst nach beendetem Aufschluß die Schmelze in heißem Wasser. Durch Zugabe von Salzsäure, Eindampfen und Rösten scheidet man die Kieselsäure ab. Dieselbe wird abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Nach dem Wägen wird die Kieselsäure mit einem Tropfen Schwefelsäure und einigen Tropfen Flußsäure abgedampft, abgeraucht, stark geglüht und der Tiegel zurückgewogen. Aus der Gewichts-differenz ergibt sich der Gehalt an *Gesamtsilicium* durch Multiplikation mit 46,72 und Division mit der Einwaage.

Zur Bestimmung des *freien Siliciums* werden 1 bzw. 10 g Späne im 400-ccm-Becherglas mit 100 ccm bleifreier Schwefelsäure 1,6 durch schwaches Kochen in Lösung gebracht (13). Wenn alles gelöst ist, läßt man etwas erkalten, verdünnt mit etwa 300 ccm kaltem Wasser, filtriert dann den Rückstand durch einen mit Asbest gefüllten und bei 200° gut getrockneten und gewogenen Goochtiegel (14). Der Niederschlag wird mit heißem Wasser gut ausgewaschen, bei 200° getrocknet und gewogen. Die Auswaage ist die Summe des im Aluminium enthaltenen freien Siliciums und des Siliciumdioxys. Zur Berechnung, welche Mengen als freies Silicium vorhanden sind, verfährt man wie folgt: Angenommen bei der Ermittlung des Gesamtsiliciums hätten wir eine Auswaage von 0,0250 g. Bei der Bestimmung: freies Silicium + Siliciumdioxyd 0,0200 g ausgewogen, so entspricht die Differenz von 0,0250—0,0200 = 0,0050 g der Sauerstoffmenge, welche nötig ist, um das freie Silicium in Siliciumdioxyd überzuführen. Die so errechnete Sauerstoffmenge mit 87,69 multipliziert und durch die Einwaage dividiert, ergibt den *Gehalt an freiem Silicium*. In unserem Fall 0,0043 g.

Bei weniger genauen Bestimmungen wird der nach dem Auflösen in Säuremischung erhaltene Rückstand von Silicium und Siliciumdioxyd filtriert und im Platintiegel verascht. Die Auswaage ergibt metallisches Silicium und Siliciumdioxyd. Durch Abrauchen mit Flußsäure erhält man aus der Gewichts-differenz den Gehalt an Kieselsäure bzw. durch Umrechnung mit 46,72 dividiert durch die Einwaage, den Gehalt an gebundenem Silicium. Die Gewichtsverminderung, welche durch Abrauchen mit Salpetersäure und Flußsäure auftritt, entspricht dem Gehalt an metallischem Silicium.

Antimon: Man fällt im Filtrat der Siliciumbestimmung mit Schwefelwasserstoff. Zu diesem Zweck wird dasselbe zum Sieden erwärmt und bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff in starkem Strom eingeleitet. Das ausgefällte Antimonsulfid wird durch ein 11 cm qualitatives Filter mit Filterschleim abfiltriert und mit salzsaurem schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gut ausgewaschen. Der Niederschlag samt Filter wird in einen 600-ccm-Erlenmeyerkolben gebracht und mit 25 ccm Schwefelsäure 1,84 unter Zusatz einiger Kristalle von Kaliumhydrogensulfat so lange gekocht, bis das Filter vollständig zerstört und die Lösung wasserhell geworden ist. Nach dem Erkalten versetzt man mit 200 ccm Wasser, gibt 30 ccm Salzsäure 1,19 hinzu und kocht kurz. Die möglichst heiße Lösung wird nach Zugabe von einigen Tropfen Indigoblau oder Methylorange mit $\frac{n}{10}$ Kaliumbromatlösung titriert, wie es bei der Antimonbestimmung im Weißmetall angegeben ist.

Stickstoff: Man versetzt 10 g Aluminium mit 300 ccm reiner 10proz. Kalilauge im Kjeldahlkolben. Dann verschließt man mit dem Kjeldahl-aufsatz, an dem ein Liebigkühler mit Kugelvorstöß angeschlossen ist, und destilliert das entstandene Ammoniak über. In der Vorlage befindet sich eine genau gemessene Menge $\frac{n}{100}$ Schwefelsäure. Durch Zurücktiteren mit $\frac{n}{100}$ Natronlauge und Methylrot als Indikator wird die verbrauchte Schwefelsäure festgestellt. (Näheres siehe Stickstoffbestimmung im Stahl.)

Berechnung: Verbrauchte ccm $\frac{n}{100}$ $H_2SO_4 \cdot 0,0014 = \% N$

Kohlenstoff: Handelsüblich ist ein Gehalt von 0,03 %, in seltenen Fällen 0,2 % Kohlenstoff.

Eine Bestimmung im Corleiskolben läßt sich nicht gut durchführen, weil, im Gegensatz zum Eisen, unterhalb 100° keine Lösung des Aluminiums stattfindet. Bei 100° tritt dann sehr starkes Lösen auf, wodurch die Reaktion so heftig wird, daß eine große Menge Wasserstoff frei wird, der selbst im vorgelegten Kupferoxydrohr nicht vollständig oxydiert wird und mit der zum Kühlen durchgesaugten Luft Anlaß zu Explosionen geben kann.

Die Verbrennung im Marsofen gibt zu niedrige Werte, da die Aluminiumspäne zu Tropfen zusammenschmelzen und sich infolge der hohen Reaktionstemperatur mit einer dichten Oxydhaut überziehen, wodurch das Metall vor vollständigem Durchglühen geschützt wird. Richtige Werte erhält man, wenn man die Verbrennung mit Hilfe von Kupferoxydpulver vornimmt (15). Das Verfahren, den Kohlenstoff des Aluminiums dadurch zu bestimmen, daß man den in Kalilauge unlöslichen Teil nach Abfiltrieren über Asbest im Marsofen verbrennt, gibt zu niedrige Werte. Es ist das offenbar darauf zurückzuführen, daß beim Lösen des Aluminiums in Kalilauge ein Teil des Kohlenstoffs in Form von Kohlenwasserstoffen (Methan) entweicht.

Phosphor, Schwefel und Arsen bestimmt man, indem man 2—5 g der Legierung in einem 300 ccm fassenden Kolben mit luftfreiem Wasser bedeckt, die noch im Kolben enthaltene Luft durch Kohlensäure oder Wasserstoff vertreibt und die Flüssigkeit unter Zutropfenlassen von Salzsäure bis zur Reaktion erhitzt. Die entwickelten Gase werden in einer Bromlösung aufgefangen, worauf man das überschüssige Brom durch Eindampfen vertreibt.

In aliquoten Teilen bestimmt man den Schwefel durch Fällen der siedendheißen Lösung mit 30 ccm siedend heißer Bariumchloridlösung. Man läßt 4 Stunden absitzen und filtriert durch 11-cm-Weißbandfilter mit etwas Filterschleim, verascht und wiegt als Bariumsulfat. Auswaage mit 13,73 multipliziert und durch die Einwaage dividiert ergibt *Prozente Schwefel*. Wenn nur Schwefel bestimmt werden soll, arbeitet man genau so wie im Stahl.

Arsen wird im zweiten Teil der vom Bromwasser befreiten Lösung mit Schwefelwasserstoff ausgefällt. Man filtriert das ausgeschiedene Arsen(III)sulfid durch einen bei 100° getrockneten und gewogenen Goodtiegel, wäscht mit etwas schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, trocknet und wiegt.

$$\frac{\text{Auswaage} \cdot 60,90}{\text{Einwaage}} = \% \text{ As}$$

Im Filtrat von Arsen kann man Phosphor nach dem Vertreiben des Schwefelwasserstoffes als Ammoniumphosphormolybdat fällen. Die Arbeitsweise dabei ist die gleiche wie im Stahl.

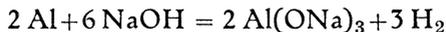
Titan: (16) Der bei der Siliciumbestimmung nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure im Platintiegel verbliebene Rückstand (17) wird mit Kaliumhydrogensulfat aufgeschlossen. Die Schmelze mit 5 proz. kalter (18) Schwefelsäure aufgenommen und mit dem Filtrat des Siliciums vereinigt. Die im 400-ccm-Becherglas auf etwa 100 ccm eingedampfte Flüssigkeit wird mit 5 ccm Schwefelsäure 1,84 und 3 g eisenfreiem Zink versetzt. Man erhitzt, bis alles Kupfer reduziert und das Zink fast ganz gelöst ist. Durch ein 11 cm qualitatives Filter werden die beiden Metalle abfiltriert und die Flüssigkeit bis auf etwa 75 ccm eingengt. Die abgekühlte Lösung gibt man jetzt in ein 100-ccm-Neßlerrohr, setzt 5 ccm 3proz. Wasserstoffsperoxyd sowie 10 ccm Phosphorsäure 1,7 zu und füllt bis zur 100-ccm-Marke. In ein zweites Neßlerrohr hat man 83 ccm Wasser und 5 ccm Schwefelsäure 1,84 sowie 5 ccm Phosphorsäure 1,7 (19) gegeben. Nach dem Abkühlen fügt man 5 ccm 3proz. Wasserstoffsperoxyd hinzu und bis zur Farbenübereinstimmung aus einer Bürette Titanvergleichslösung. Diese wird folgendermaßen hergestellt: Etwa 1 g Titankaliumfluorid wird in einer Platinschale vorsichtig erwärmt und durch schwaches Glühen entwässert. Nach dem Erkalten wägt man 0,5012 g ab, übergießt sie in einer

Platinschale mit 10 ccm Schwefelsäure 1,4 und erwärmt bis zum Auftreten starker Schwefelsäuredämpfe. Nach dem Erkalten gibt man 10 ccm Schwefelsäure 1,84 hinzu und engt auf etwa 5 ccm ein. Hierauf spült man in einen 1000-ccm-Meßkolben, gibt nochmals 5 ccm Schwefelsäure 1,84 hinzu und füllt zur Marke auf. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,01 % Titan.

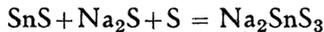
$$\text{Berechnung: } \frac{\text{Verbrauchte ccm-Lösung} \cdot 0,01}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Ti}$$

Die chemischen Vorgänge bei der Leichtmetallanalyse

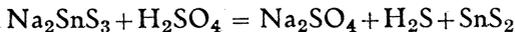
Aluminium löst sich in Natronlauge nach folgender Formel:



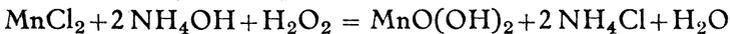
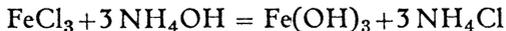
Die Begleiter des Aluminiums bleiben als Metall, Hydroxyd oder Oxyd zurück. Beim Versetzen mit Na_2S wandelt sich ein Teil der Hydroxyde in Sulfide um (dies geschieht, sobald ihre Löslichkeit größer als die ihres Sulfids ist). In Lösung ist Aluminium, Antimon und Zinn.



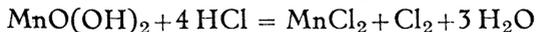
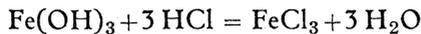
beim Ansäuern bildet sich wieder Zinnsulfid zurück:



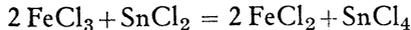
Die vorher ausgeschiedenen Sulfide werden in Salpetersäure gelöst und liegen als Nitrate vor. Durch Elektrolyse entfernt man Kupfer und Blei. Jetzt wird Salzsäure, Ammoniak und Wasserstoffsperoxyd hinzugegeben, es fällt:



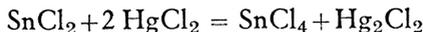
Man filtriert und löst in Salzsäure:



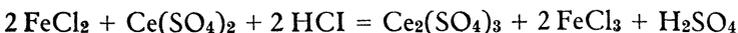
Für die Eisenbestimmung mit Cer(IV)sulfat reduziert man mit Zinn(II)chlorid



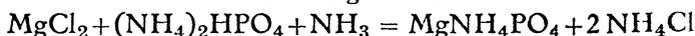
den Überschuß nimmt man mit Quecksilberchlorid zurück



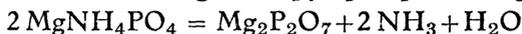
Für die Titration mit Cer(IV)sulfat gilt folgende Gleichung:



Im Filtrat von Eisen fällt man Magnesium:



welches beim Glühen in Magnesiumpyrophosphat übergeht



Nach Verkochen des Ammoniaks fällt man aus der neutralen Lösung das Zink als Phosphat:

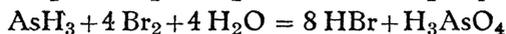


Es wird abfiltriert, verascht und als Pyrophosphat gewogen

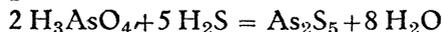


Bei der Silicium-, Mangan- und Stickstoffbestimmung gelten die gleichen Reaktionsformeln wie im Stahl.

Phosphor, Schwefel und Arsen werden als Hydride ausgetrieben und in einer Vorlage mit Bromlösung aufgefangen:

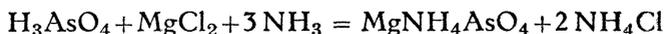


Phosphor wird wie im Stahl gefällt, Schwefel als BaSO_4 . Arsen durch Einleiten von H_2S . Es bildet sich

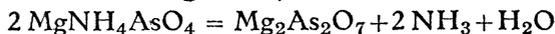


Der Niederschlag besteht nicht aus reinem As_2S_5 , sondern aus einem Gemisch von As_2S_5 , As_2S_3 und S.

Man löst diese in Salpetersäure und fällt hieraus das Arsen mit Magnesiummischung



Filtriert, verascht und wiegt als Pyroarseniat.



Die kolorimetrische Titanbestimmung beruht auf der Bildung von gelber Pertitansäure:



Bemerkungen

(1) Man darf bei der Eisenfällung keinen zu großen Ammoniaküberschuß verwenden, weil sonst Magnesium mitfällt. Zur Verhinderung des Mitfällens empfiehlt es sich, Ammonsalze in beträchtlichen Mengen zuzugeben.

(2) Bei Legierungen mit 2–3 % Mangan, oder wenn man mit Natrionlauge zu lange gekocht hat, kann es vorkommen, daß die Lösung nach Zugabe von Salpetersäure nicht ganz klar ist. Die Braunfärbung

bzw. die Trübung, welche durch Manganoxhydroxyd hervorgerufen ist, verschwindet nach Zugabe einiger Körnchen von Kaliumnitrit.

(3) Der Weinsäurezusatz ist nötig, damit Eisen, Kupfer und Aluminium als Komplexsalze in Lösung bleiben und nicht durch Ammoniak und Ammonphosphat gefällt werden.

(4) Der große Zusatz von Ammonchlorid ist notwendig, weil sonst das Magnesium teilweise als Hydroxyd ausfällt.

(5) Es ist nötig, daß die Lösung erst mit Ammonphosphat versetzt und dann in Ammoniak gegossen wird, weil bei umgekehrtem Verfahren auch tertiäres Magnesiumphosphat $Mg_3(PO_4)_2$ fallen kann.

(6) In der warmen Lösung erhält man einen kristallinen Niederschlag, der schnell absitzt und leicht filtrierbar ist.

(7) Damit das Magnesiumpyrophosphat schneller weiß wird, feuchtet man es vor dem Veraschen mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure an und trocknet vorsichtig auf der Platte. Nach dem Glühen grau aussehendes Magnesiumpyrophosphat versetzt man mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure, trocknet vorsichtig und glüht nochmals. Man kann auch an Stelle der Salpetersäure einige Kristalle von Ammonnitrat verwenden.

(8) Da Zink sich mit Platin legiert, muß man die Elektrode vorher verkupfern.

(9) Das Silicium liegt im Aluminium als Siliciumdioxyd, Silicid und freies Silicium vor. In siliciumreichen Legierungen, die viel Kohlenstoff enthalten, z. B. im Simanal, hinterbleibt beim Abrauchen mit Flußsäure nicht metallisches, sondern blauschwarzes Siliciumkarbid oder Siloxikon Si_2C_2O . Dieser Rückstand muß mit Ätznatron und Soda bzw. Soda und etwas Salpeter aufgeschlossen werden.

(10) Die Säuremischung wird erhalten aus: 1. 40 ccm Schwefelsäure 1,4; 10 ccm Salpetersäure 1,4 und 20 ccm Salzsäure 1,19 oder 2. 100 ccm Salpetersäure 1,4, 300 ccm Salzsäure 1,19 und 600 ccm Schwefelsäure 1,18. Bei Anwendung dieser Säuremischung geht kein Silicium als Siliciumwasserstoff fort, was bei alleiniger Verwendung von Salzsäure oder Schwefelsäure der Fall wäre. Das Eindampfen mit Schwefelsäure ist zum vollständigen Unlöslichmachen der Kieselsäure erforderlich. Wenn Säuremischung 2 verwendet wird, muß zunächst mit Schwefelsäure 1,18 erwärmt werden, bis der Rückstand in Lösung gegangen ist. Dann setzt man 100 ccm heißes Wasser hinzu und kocht bis zur vollständigen Auflösung der Sulfate.

(11) Um ein Spritzen der Lösung beim Verdampfen zu verhindern, gibt man nach beendeter Lösungsreaktion solange Brennspiritus zu, bis die Lösung nicht mehr schäumt. Nachdem man noch einen Überschuß von 10 ccm hinzugefügt hat, kann man auf der Heizplatte bei 250–300° C eindampfen. Der Äthylalkohol bewirkt eine gelee-

artige Verdickung der Flüssigkeit, die ohne zu stoßen zu einer blässigen Masse erstarrt, die sich mit dem Glasstab leicht zerkleinern läßt.

(12) Da graphitisches Silicium beim Lösen und Verdünnen der Probe leicht durchs Filter geht, filtriert man durch Filterschleim und wäscht mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus. Läuft das Filtrat trotzdem trübe, so muß es nochmals bis zum Auftreten der Schwefelsäuredämpfe eingengt werden.

(13) Weniger als 100 ccm Schwefelsäure zu nehmen, ist nicht ratsam, da sich sonst leicht wasserfreies Aluminiumsulfat bildet, welches nur schwer in Lösung zu bringen ist.

(14) Da es sich gezeigt hat, daß metallisches Silicium durch Flußsäure angegriffen wird und auch beim Glühen schon zu Siliciumdioxid oxydiert wird, kann man die schnelle Methode von Lavin für genaue Analysen nicht verwenden.

(15) Man muß jedoch die fünffache Menge Kupferoxyd verwenden, weil sonst durch Eintreten der Thermitreaktion Explosionen entstehen können.

(16) Die Bestimmung des Titans beruht auf einer intensiven Gelbfärbung, welche saure Titansäurelösungen mit Wasserstoffsperoxyd geben. Diese nimmt mit der Menge der Titansäure zu.

(17) Da die Titansäure sich leicht mit der Kieselsäure abscheidet, muß unbedingt der Rückstand im Platintiegel berücksichtigt werden.

(18) Titansulfat löst sich leicht in kaltem, nicht in heißem Wasser. Sollte der Aufschluß mit Kaliumhydrogensulfat nicht vollständig sein, so verwendet man entwässerten Borax zum Aufschließen, wodurch nicht nur ein sehr schnelles und vollständiges Aufschließen, sondern auch ein gutes Lösen der erstarrten Masse in Schwefelsäure erreicht wird, was beim Aufschließen mit Kaliumhydrogensulfat wegen der Neigung des Titansulfates zum Hydrolysieren nicht immer der Fall ist.

(19) Zur kolorimetrischen Bestimmung muß die Lösung mindestens 5 % Schwefelsäure enthalten, weil sich sonst Metatitansäure bilden kann. Ein Überschuß an Säure stört nicht.

Magnesiumlegierungen¹

Verunreinigungen bzw. Legierungsbestandteile sind Aluminium, Zink, Mangan, Silicium, Kupfer und Eisen.

Silicium: 1 bzw. 5 g Späne werden in einem 800-ccm-Becherglas mit 20 bzw. 100 ccm Säuremischung (1) gelöst. Man erwärmt zunächst gelinde bei aufgelegtem Uhrglas. Sobald die Lösung beendet ist,

¹ Die Zink- und Aluminiumbestimmung ist dem unveröffentlichten Bericht der deutschen Versuchsanstalt für Luftfahrt, E.V.-Institut für Werkstofforschung von H. PAUCHARDT und R. BAUER: „Die quantitative Analyse von Leichtmetallen auf Magnesiumbasis“, entnommen.

entfernt man das Uhrglas und dampft ein bis zur starken Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen. Der erkaltete Rückstand wird mit 200 ccm (bei 5 g Einwaage mit 400 ccm) Wasser aufgenommen, gut durchgekocht und die Kieselsäure durch ein 11-cm-Weißbandfilter abfiltriert. Nachdem mit Wasser gut ausgewaschen ist, wird in einem Platintiegel verascht und geglüht. Da die Kieselsäure häufig verunreinigt ist, wird sie nach dem Wiegen durch Zusatz von einigen Tropfen Schwefelsäure mit etwa 5 ccm Flußsäure abgeraucht. Hierauf wird der Tiegel erneut geglüht und gewogen.

$$\text{Berechnung: } \frac{\text{Gewichtsdifferenz} \cdot 46,72}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Si}$$

Kupfer: Dasselbe wird im Filtrat des Siliciums bestimmt. Zu diesem Zweck erwärmt man das Filtrat und leitet bis zum Erkalten einen kräftigen Strom von Schwefelwasserstoff ein. Das ausgeschiedene Kupfersulfid wird nach kurzem Abstehen durch ein 11 cm qualitatives Filter mit Filterschleim abfiltriert. Das Filter gibt man, nachdem es gut gewaschen ist, in ein 200-ccm-Becherglas und löst es mit 10 ccm rauchender Salpetersäure unter Kochen. Nach dem Verdünnen auf etwa 150 ccm wird mit Ammoniak neutralisiert und nach Zugabe von etwa 5 ccm Schwefelsäure das Kupfer bei 2,2—2,4 Volt und 0,2—1,2 Amp. auf der Platinelektrode abgeschieden. Nach beendeter Elektrolyse, was bei ruhender Elektrode spätestens nach 3 Stunden, bei rotierender nach etwa 20 Minuten der Fall ist, entfernt man die Elektrode, spült gut ab und trocknet bei 105° im Trockenschrank. Die bei der Auswaage ermittelte Gewichtszunahme mit 100 multipliziert und durch die Einwaage dividiert, ergibt den Prozentgehalt an Kupfer.

Eisen: Dasselbe wird im Filtrat des Kupfersulfides bestimmt. Zu diesem Zweck verkocht man den Schwefelwasserstoff, oxydiert mit Bromwasser oder Wasserstoffsperoxyd, engt weitgehend ein und reduziert die kochende Lösung durch tropfenweise Zugabe von Zinn-(II)chloridlösung. Dann wird das Eisen mit Cer(IV)sulfatlösung titriert, wie im Rotguß beschrieben.

Mangan: Dieses wird in der gleichen Art und Weise wie Mangan im Stahl bestimmt, und zwar nach dem Lösen der entsprechenden Einwaage in Salpetersäure entweder nach der Methode von Smith (2) oder Volhard.

Zink: Wird in einer neuen Einwaage bestimmt. Man löst 1—5 g der Legierung in verdünnter Schwefelsäure und entfernt das Kupfer durch Einleiten von Schwefelwasserstoff. Nachdem das Kupfer abfiltriert und im Filtrat der Schwefelwasserstoff verkocht ist, wird die Lösung in einem Literkolben nach Zugabe von 16 g Ammonsulfat mit

Wasser auf ungefähr 400 ccm verdünnt, hierauf mit 20 Tropfen Tropäolin 00 versetzt und mit Ammoniak bis zum Farbumschlag neutralisiert (3). Jetzt gibt man ein halbes, fein zerfasertes 11-cm-Schwarzbandfilter oder entsprechende Mengen Filterschleim (4) hinzu und erhitzt den Kolbeninhalt zum Sieden. Nachdem man den Kolben vom Brenner genommen hat, leitet man 10 Minuten lang einen kräftigen und 20 Minuten einen mäßigen Schwefelwasserstoffstrom ein. Nach kurzem Absitzen filtriert man den Zinksulfidniederschlag durch ein 11-cm-Blaubandfilter und wäscht mit folgender Flüssigkeit: In einem Liter Wasser löst man 40 g Ammonsulfat, gibt 20 Tropfen Tropäolin und tropfenweise bis zum Farbumschlag verdünnte Schwefelsäure zu und sättigt mit Schwefelwasserstoff. Nachdem der Niederschlag gut ausgewaschen ist, wird er in einem gewogenen Porzellantiegel im Muffelofen bei etwa 950° zu Zinkoxyd geglüht. Nach dem Erkalten im Exsikkator wird gewogen.

$$\text{Berechnung: } \frac{\text{Auswaage} \cdot 80,34}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Zn}$$

Aluminium: Die Bestimmung desselben kann im Filtrat des Zinksulfides oder in einer neuen Einwaage vorgenommen werden. Benutzt man neue Späne, so muß vor der Ausfällung des Aluminiums, Silicium und Kupfer ausgefällt werden. In beiden Fällen wird der vorhandene Schwefelwasserstoff durch Kochen vertrieben. Hierauf wird die Lösung nach Zusatz von einigen Tropfen Methylorange bis zum Farbumschlag neutralisiert. Man säuert mit wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure wieder an und gibt 6 ccm im Überschuß hinzu.

Nachdem man dafür gesorgt hat, daß die an der Wandung des Becherglases haftenden Hydroxydflocken in Lösung gegangen sind, gibt man der Reihenfolge nach folgende Reagenzien zu: 20 ccm Ammonphosphatlösung, 50 ccm Ammonthiosulfatlösung (5) und 15 ccm Essigsäure 1 : 3. Mit Wasser wird auf 400 ccm verdünnt und zum Sieden erhitzt. Man kocht 30 Minuten, wobei durch Ersatz des dampfenden Wassers das Ausgangsvolumen eingehalten werden muß (6). Nach dem Abnehmen des Fällungsgefäßes vom Brenner läßt man absitzen und filtriert durch ein 11-cm-Weißbandfilter. Der mit heißem Wasser gut ausgewaschene Niederschlag wird in einem gewogenen Porzellantiegel getrocknet und verascht. Im Muffelofen wird bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Der im Exsikkator erkaltete Tiegel wird zurückgewogen.

$$\text{Berechnung: } \frac{\text{Auswaage} \cdot 22,12}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Al}$$

Bemerkungen

(1) Die Säuremischung besteht 40 ccm Schwefelsäure 1,4, 10 ccm Salpetersäure 1,4 und 20 ccm Salzsäure 1,19. Die Benutzung dieser Säuremischung ist nötig, um zu verhindern, daß ein Teil des Siliciums beim Auflösen als Siliciumwasserstoff verflüchtigt wird.

(2) Ein geringer Chloridgehalt der Elektronlegierungen stört nicht beim Persulfatverfahren. Vielfach wird sogar Natriumchlorid zur Ausfällung des Silbers zugesetzt, damit bei der Titration mit arseniger Säure nicht Rückoxydation des Mangans eintritt.

(3) Eine einwandfreie Trennung des Zinks von Aluminium tritt nur ein bei einem p_H -Wert der Lösung von 2,0–3,0. Wird diese Säurestufe nicht eingehalten, kann sich Aluminiumhydroxyd ausscheiden, da dasselbe im p_H -Bereich von 3,0–7,0 fällt. Um die richtigen Fällungsbedingungen zu haben, neutralisiert man mit Hilfe von Tropäolin 00, dessen Umschlagspunkt bei p_H 2,8 liegt. Außerdem muß die Lösung 4 % Ammonsulfat enthalten.

(4) Der Zusatz von Filterfasern erfolgt, damit der Niederschlag aufgelockert ist und besser ausgewaschen werden kann.

(5) Da das Ammonthiosulfat unter Schwefelausscheidung zerfällt, ist der Niederschlag mit demselben durchsetzt und hierdurch leichter auswaschbar. Die bei der Zersetzung entstehende schweflige Säure verhindert ferner ein Mitausfällen von Mangan und Eisen.

(6) Um das Ausgangsvolumen einhalten zu können, bringt man auf dem Kochgefäß einen Eichstrich an.

Antimon

Als Verunreinigungen können vorhanden sein Blei, Kupfer, Eisen, Arsen und Schwefel.

Zur Analyse löst man 10 g der feingepulverten Probe im 800-ccm-Becherglas mit 60 ccm Salzsäure 1,19 unter öfterem Zusatz einiger Körnchen Kaliumchlorat. Nachdem alles gelöst ist, gibt man 30 g feste Weinsäure zu, kühlt ab und macht unter ständiger Kühlung mit Kalilauge alkalisch. Hierauf setzt man 40 ccm Natriumsulfidlösung hinzu, kocht auf und läßt den Niederschlag absetzen. Nach einiger Zeit wird filtriert und der Sulfidniederschlag genau wie der des Weißmetalls weiter behandelt.

Die Arsenbestimmung kann man folgendermaßen ausführen: Man bringt 10 g Antimon, 80 g Eisen(III)chlorid und 100 ccm Salzsäure 1,12 in einen 600-ccm-Erlenmeyerkolben. Diesen hat man mit Hilfe eines Gummistopfens, eines gebogenen Glasrohres und eines Liebigkühlers mit einer Vorlage verbunden, in welcher sich 50 ccm Salzsäure 1,19 befinden. Das Arsen wird überdestilliert, und da gewöhnlich noch etwas Antimon mit übergeht, fällt man im Destillat Arsen- und

Antimonsulfid durch Einleiten von Schwefelwasserstoff aus. Nach dem Absitzen filtriert man durch ein 11-cm-Weißbandfilter ab und wäscht gut aus. Der Niederschlag wird dann mit Ammonkarbonatlösung ausgezogen, die Lösung vorsichtig salzsauer gemacht und nochmals Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der nun erhaltene Niederschlag wird durch einen bei 110° getrockneten und gewogenen Goodtiegel filtriert und mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, erneut bei 110° getrocknet und als Arsen(III)sulfid ausgewogen.

$$\text{Auswaage} \cdot 6,090 = \% \text{As}$$

Zur Schwefelbestimmung erhitzt man 1 g der Probe unter Durchleiten von Sauerstoff ungefähr 30 Minuten im Marsofen bei etwa 700°. Die Verbrennungsgase werden durch zwei mit Bromsalzsäure beschickte Waschflaschen geleitet, wodurch die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert und zurückgehalten wird. Nach Beendigung der Verbrennung wird der Inhalt der Waschflaschen in ein 800-ccm-Becherglas gespült, das Brom verkocht und die Lösung mit Ammoniak neutralisiert. Durch Zusatz von 20 ccm Bariumchlorid in die siedende schwach salzsaure Flüssigkeit wird die Schwefelsäure als Bariumsulfat ausgefällt. Der Niederschlag nach 4 Stunden durch ein 11-cm-Weißbandfilter mit etwas Filterschleim abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, verascht und gewogen.

$$\text{Auswaage} \cdot 13,73 = \% \text{S}$$

Hat man keinen Marsofen zur Verfügung, führt man die Schwefelbestimmung wie folgt aus: 5 g fein geriebenen Metalls werden mit der sechsfachen Gewichtsmenge einer Mischung gleicher Teile Natriumsuperoxyd und Soda im Eisentiegel innig vermengt. Der Tiegel wird in eine durchlochte Asbestplatte gestellt und zum Glühen erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit Wasser ausgelaugt, das Unlösliche abfiltriert und bis zur Zerstörung des überschüssigen Natriumsuperoxyds gekocht. Hierauf wird mit Salzsäure angesäuert, die Kohlen-säure verkocht und mit 20 ccm Bariumchlorid der Schwefel wie oben gefällt.

Blei

Als Verunreinigungen können Antimon, Arsen, Kupfer, Wismut, Eisen, Cadmium, Mangan, Nickel und Kobalt vorhanden sein. Zur Bestimmung desselben löst man 100 g Blei in 250 ccm Salpetersäure 1,2 und 250 ccm Wasser unter mäßigem Erwärmen im 1000-ccm-Becherglas, worauf man die Lösung 12 Stunden stehen läßt. Ein evtl. vorhandener Niederschlag von Bleiantimoniat wird abfiltriert und wie unten angegeben weiterbehandelt.

Die nun klare Lösung wird mit 62—63 ccm Schwefelsäure 1,84 versetzt, gut umgerührt und die überstehende Flüssigkeit nach dem

Erkalten, ohne den Niederschlag aufzurühren, in ein 1000-ccm-Becherglas abgehebert. Den Rückstand von Bleisulfat übergießt man mit je 200 ccm schwach salpetersäurehaltigem Wasser drei- bis viermal, rührt mit einem dicken Glasstab gut um, läßt absitzen und dekantiert die überstehende Flüssigkeit. Das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat macht man ammoniakalisch und gibt etwa 50 ccm Ammonsulfid hinzu. Nachdem man 2—3 Stunden an einem warmen Ort hat absitzen lassen, filtriert man den Niederschlag, der sämtliche Verunreinigungen mit Ausnahme von Arsen und Antimon enthält, durch ein Weißbandfilter mit etwas Filterschleim ab. Nachdem man das Filter mit heißem Wasser gut ausgewaschen hat, verascht man es zusammen mit dem Filter, welches das beim Auflösen des Bleis zurückgebliebene Bleiantimoniat enthält und schmilzt, um das Antimon zu entfernen, den Tiegelinhalt mit der sechsfachen Menge gleicher Teile Schwefel und Soda. Diese Schmelze wird mit heißem Wasser ausgelaugt, eingeengt (1) und filtriert. Das Filtrat wird mit dem des Schwefelammonniederschlag vereinigt und dient zur Bestimmung von Arsen und Antimon.

Das Filter mit dem aus Kupfer, Silber, Wismut, Cadmium, Zink, Eisen, Nickel Kobalt, Mangan und dem Rest vom Blei bestehenden Rückstand der Schwefel- und Sodaschmelze wird in einem kleinen Becherglas mit Salpetersäure 1,2 übergossen, und nachdem alle Sulfide gelöst sind, filtriert man den Filterschleim ab. Das Filtrat wird zur Abscheidung des Bleis mit Schwefelsäure bis zum Abrauchen derselben eingedampft, nach dem Erkalten mit wenig Wasser verdünnt (2), aufgeköcht und das Bleisulfat abfiltriert. In das Filtrat des Bleisulfates leitet man Schwefelwasserstoff ein und fällt so Kupfer, Wismut, Silber und Cadmium, während Eisen, Zink, Mangan, Nickel und Kobalt in Lösung bleiben. Nachdem sich die Sulfide zusammengeballt haben, filtriert man durch ein 11-cm-Weißbandfilter, wäscht mit heißem Wasser gut aus, bringt Filter samt Niederschlag in das Fällungsgefäß zurück und löst in wenig Salpetersäure. Die Filterfasern werden abfiltriert und das Filtrat zur Vertreibung der Salpetersäure mit Schwefelsäure abgeraucht. Nach dem Erkalten nimmt man mit wenig Wasser auf und neutralisiert mit aus reinem Natrium hergestelltem (3) Natriumhydroxyd. Alsdann fällt man durch Zugabe von Soda und etwas Cyankalium (4) das Wismut als Hydroxyd aus. Nachdem man erwärmt hat, filtriert man durch ein Weißbandfilter ab, wäscht mit heißem Wasser und löst den Niederschlag, um ihn schwefelsäurefrei zu erhalten, in verdünnter heißer Salpetersäure vom Filter in das Fällungsglas zurück. Durch Zugabe von Ammoniak wird das Wismut nun als Wismuthydroxyd erneut gefällt und filtriert. Nachdem man mit heißem Wasser gut ausgewaschen hat, wird der Niederschlag mit heißer Salpetersäure 1,2 vom Filter gelöst.

Diese Lösung wird in einem gewogenen Porzellantiegel eingedampft und durch vorsichtiges Glühen in Wismutoxyd übergeführt.

$$\text{Auswaage} \cdot 0,8970 = \% \text{ Bi}$$

Im Filtrat des ersten Wismutniederschlags wird durch Zugabe von etwas Cyankali und einigen Tropfen Natriumsulfidlösung Silber und Cadmium als Sulfid gefällt. Nach dem Abfiltrieren werden die beiden Sulfide in heißer Salpetersäure 1,2 gelöst, das Filter gut ausgewaschen und in der salpetersauren Lösung das Silber durch Zugabe einiger Tropfen Salzsäure 1,19 als Chlorsilber gefällt.

Das Filtrat vom Chlorsilber wird fast bis zur Trockne eingedampft und durch Zugabe von Soda in die kochende Lösung das Cadmium gefällt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und mit heißer verdünnter Salpetersäure vom Filter in einen gewogenen Porzellantiegel gelöst. Durch vorsichtiges Eindampfen und Glühen erhält man Cadmiumoxyd.

$$\text{Auswaage} \cdot 0,8754 = \% \text{ Cd}$$

Das Filtrat vom Silber- und Cadmiumsulfid wird nach Zugabe von Schwefelsäure, Salpetersäure und Salzsäure bis fast zur Trockne eingedampft, nach dem Erkalten mit Wasser aufgenommen, evtl. vom ausgeschiedenen Schwefel abfiltriert und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Kupfer als Sulfid gefällt. Bei geringen Mengen Kupfer wird dasselbe im Porzellantiegel verascht und durch Glühen in Kupferoxyd übergeführt. Auswaage $\cdot 0,7989 = \% \text{ Cu}$. Bei größeren Mengen von Kupfer empfiehlt es sich, dasselbe in Salpetersäure zu lösen und die von Filterfasern befreite Lösung zu elektrolysieren.

Das Filtrat der mit Schwefelwasserstoff ausgefällten Sulfide von Kupfer, Wismut, Silber und Cadmium enthält noch Zink, Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan. Man bringt es in einen Stehkolben von 500 ccm, macht schwach ammoniakalisch und setzt etwas Schwefelammonium hinzu. Nachdem die Flüssigkeit bis in den Hals des Kolbens mit Wasser aufgefüllt ist, verschließt man den Kolben mit einem Korken und läßt am besten 24 Stunden stehen. Wenn sich dann der Niederschlag klar abgesetzt hat, filtriert man ihn und wäscht mit heißem, mit etwas gelbem Schwefelammonium versetzten Wasser. Dann übergießt man das Filter mit dem Nickel-, Mangan-, Kobalt-, Eisen- und Zinksulfid mit einer Mischung von sechs Teilen gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser und einem Teil Salzsäure 1,12, wodurch Eisen-, Mangan- und Zinksulfid vom Filter gelöst werden, während Nickel und Kobaltsulfid zurückbleiben. Das Filter wird zusammen mit dem oben erhaltenen Nickelsulfid im Porzellantiegel verascht und als Nickel- und Kobaltoxyd gewogen. Sodann löst man den Tiegelinhalt in Königswasser, verdampft die Salpeter-

säure möglichst weit, verdünnt mit Wasser, macht ammoniakalisch und fällt das Nickel mit Dimethylglyoxim. Man filtriert, wäscht mit Wasser gut aus, verascht und wiegt als Nickel(II)oxydul. Faktor zur Umrechnung von Nickel(II)oxydul auf *Nickel* ist 0,7858. Im Filtrat vom Nickeldimethylglyoxim prüft man mit der Boraxperle auf Kobalt. Die Nickeloxydulauswaage von der Nickel(II)oxydul- und Kobalt-(II, III)oxydauswaage abgezogen ergibt Kobalt(II, III)oxyd.

$$\text{Auswaage} \cdot 0,7342 = \% \text{ Co}$$

Die oben erhaltene Lösung von Eisen, Mangan und Zink wird eingedampft, mit Salpetersäure oxydiert und durch Zugabe von Ammoniak das Eisen ausgefällt. Die Fällung wird wiederholt und nach dem Filtrieren mit Wasser gut ausgewaschen, verascht und gewogen. Der Umrechnungsfaktor von Eisen(III)oxyd auf *Eisen* ist 0,6994.

Das Filtrat des Eisenhydroxydniederschlages wird zur Ausfällung von Zink und Mangan mit Schwefelammonium versetzt und an einem warmen Ort 24 Stunden stehen gelassen. Ein dann entstandener Niederschlag wird abfiltriert und mit verdünnter Essigsäure ausgewaschen, wodurch das Mangansulfid gelöst wird. Das auf dem Filter zurückbleibende Zinksulfid wird mit wenig Salzsäure vom Filter gelöst und die Lösung in einem gewogenen Tiegel zur Trockne gedampft. Alsdann gibt man in Wasser aufgeschlemmtes Quecksilberoxyd (5) hinzu, mischt und verdampft zur Trockne. Unter dem Abzug erhitzt man, bis alles Quecksilber verflüchtigt ist und glüht das zurückbleibende Zinkoxyd auf dem Gebläse.

$$\text{Auswaage} \cdot 0,8034 = \% \text{ Zn}$$

Die das Mangan enthaltende essigsäure Lösung wird zur Vertreibung des Schwefelwasserstoffs etwas eingedampft und dann mit Ammoniak und Brom das Mangan gefällt, gut ausgewaschen, stark geglüht und als Mangan(II, III)oxyd gewogen.

$$\text{Auswaage} \cdot 0,7203 = \% \text{ Mn}$$

Zur Bestimmung von Arsen und Antimon wird das Filtrat des ersten Schwefelammoniumniederschlages mit dem wäßrigen Auszug der Schwefel-Soda-Schmelze vereinigt und mit Essigsäure angesäuert, wodurch Arsen und Antimon als Sulfide neben viel Schwefel ausgefällt werden. Man läßt noch 3—4 Stunden auf der Heizplatte stehen, filtriert durch ein Weißbandfilter und wäscht mit wenig Essigsäure enthaltendem Wasser aus. Nach dem Trocknen wird das Filter zur Entfernung des Schwefels mehrere Male mit Schwefelkohlenstoff übergossen und der Rückstand samt dem Filter in Salzsäure und Kaliumchlorat gelöst. Nachdem man vom ausgeschiedenen Schwefel durch ein kleines Filter filtriert hat, wird die Lösung, die nicht mehr

als 20 ccm betragen soll, mit 0,5 g Weinsäure versetzt, ammoniakalisch gemacht und mit 10 ccm Ammoniak und 1—2 ccm Magnesiummischung das Arsen als Magnesiumammoniumarseniat gefällt. Nach 24stündigem Stehen filtriert man den Niederschlag durch einen getrockneten und geglühten Goochtiiegel, wäscht zunächst mit einer Mischung von drei Teilen Wasser, einem Teil Ammoniak (0,96) und einem Teil Alkohol und zuletzt mit reinem Alkohol. Dann trocknet man im Trockenschrank und glüht bis zur Gewichtskonstanz, indem man den Goochtiiegel in einen zweiten Tiegel hineinstellt.

$$\text{Auswaage} \cdot 0,4826 = \% \text{ As}$$

Zur Bestimmung des Antimons wird das Filtrat des Magnesiumammoniumarseniats mit Ammonsulfid versetzt und durch Ansäuern mit Schwefelsäure das Antimon als Sulfid gefällt. Der auf einem kleinen Filter gesammelte Niederschlag von Antimonsulfid wird mit erwärmtem Schwefelammonium vom Filter gelöst, in einem gewogenen Porzellantiiegel eingedampft, durch Zugabe einiger Tropfen Salpetersäure 1,4 bei aufgelegtem Uhrglas oxydiert und nach dem Vertreiben der überschüssigen Säure stark geglüht.

$$\text{Auswaage} \cdot 0,7922 = \% \text{ Sb}$$

Der *Bleigehalt* ergibt sich aus der Differenz an 100.

B e m e r k u n g e n

(1) Um ein trübes Filtrat und dadurch ein Verlust an Kupfer zu vermeiden, wird der Schwefel-Soda-Auszug im Becherglas stark eingengt.

(2) Man darf nicht zu wenig Schwefelsäure nehmen, weil sonst etwas Wismut mit dem Bleisulfat verlorengeht.

(3) Das gewöhnliche Natriumhydroxyd enthält meistens Tonerde, die dann im Wismut wieder enthalten ist.

(4) Die Zugabe von Cyankalium ist erforderlich, um das Cadmium in Cadmiumcyankalium zu verwandeln, wodurch es mit Soda nicht als basisches Karbonat gefällt wird.

(5) Das Quecksilberoxyd darf beim Verdampfen keinen wägbaren Rückstand hinterlassen.

Hartblei (Antimonblei)

Bestimmt werden außer Antimon die Verunreinigungen von Kupfer, Arsen und manchmal auch Zinn.

Zur Bestimmung von Kupfer, Arsen und Zinn werden 2,5 g Substanz in einem 250-ccm-Meßkolben mit 25 ccm Weinsäure und 5 ccm Salpetersäure 1,4 in der Wärme gelöst. Sollte sich beim Lösen Bleinitrat ausgeschieden haben, so wird dieses durch Ver-

dünnen in Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen werden 40 ccm Schwefelsäure 1,84 zugesetzt, verdünnt, wieder abgekühlt und bis zur Marke aufgefüllt. Das auf diese Art fast vollständig als Sulfat ausgefällte Blei wird durch ein trockenes Filter abfiltriert, 100 ccm der abfiltrierten Lösung werden in einem 500-ccm-Philippsbecher mit Kalilauge alkalisch gemacht und mit 50 ccm einer kaltgesättigten Schwefelnatriumlösung versetzt. Man kocht auf, läßt den Niederschlag absetzen und filtriert ihn durch ein Weißbandfilter mit etwas Filterschleim. Nachdem man mit heißem Wasser gut ausgewaschen hat, bringt man den Niederschlag samt Filter in das Fällungsgefäß zurück. Durch Zugabe von etwa 20 ccm Salpetersäure 1,2 wird der Niederschlag in Lösung gebracht, und nachdem die Filterfasern abfiltriert sind, wird das Kupfer elektrolytisch bestimmt (1).

Arsen und Zinn bestimmt man in einer zweiten Abnahme des Bleisulfatfiltrates, indem man 50 ccm (0,5 g Einwaage entsprechend) ammoniakalisch macht, 30 g Oxalsäure zusetzt und in die zum Sieden erhitzte Lösung 20 Minuten Schwefelwasserstoff einleitet. Hierdurch fallen Antimon, Arsen und Kupfer aus, während die kleine Menge Zinn in Lösung bleibt. Der Niederschlag wird abfiltriert, das Filtrat schwach ammoniakalisch gemacht, mit Essigsäure angesäuert und mit H_2S gesättigt. Man läßt den Niederschlag von Zinn und Schwefel sich absetzen, filtriert, wäscht mit heißem Wasser gut aus und glüht in einem Porzellantiegel zu Zinndioxyd.

$$\frac{\text{Auswaage } 78,77}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Sn}$$

Aus dem Antimon-, Arsen- und Kupferniederschlag wird das Arsen mit Ammonkarbonat extrahiert, durch Ansäuern mit Schwefelsäure wieder ausgefällt, durch einen bei 110° getrockneten und gewogenen Goochtiiegel abfiltriert und mit ausgekochtem Wasser ausgewaschen. Der Tiegel wird wieder bei 110° getrocknet und das Arsen als Arsentrisulfid ausgewogen. Faktor zur Umrechnung auf Arsen ist 0,6090. Antimon wird titrimetrisch bestimmt, indem man wie im Weißmetall dreimal 1 g im 150 ccm fassenden Becherglas in 15 ccm Schwefelsäure 1,84 löst und im übrigen genau so verfährt wie bei der Antimonbestimmung im Weißmetall (S. 85) beschrieben.

B e m e r k u n g e n

(1) Sollte das Kupfer durch mitausgeschiedenes Arsen verunreinigt sein (an der dunklen Färbung des Kupfers erkenntlich), so wird dasselbe aus einer Lösung, welche 2% Salpetersäure 1,4 und 5% Ammoniumnitrat enthält, umgefällt.

Weißmetall

Zur Untersuchung löst man 1 g möglichst feiner Späne im 500-cm-Philippbecher mit 30 ccm Weinsäure und 5 ccm Salpetersäure 1,4 (1). Ist alles gelöst, kühlt man ab, macht unter fortwährender Kühlung mit Kalilauge alkalisch und gibt 40 ccm Natriumsulfid-lösung hinzu. Hierauf verdünnt man mit etwa 150 ccm Wasser (heiß), kocht auf und läßt den Niederschlag in der Wärme absitzen. Dann filtriert man durch ein 11-cm-Weißbandfilter mit etwas Filterschleim und wäscht mit warmem Wasser gut aus. Auf dem Filter befinden sich nun Kupfer-, Blei-, Eisen-, Nickel- und evtl. Zinksulfid. Im Filtrat Zinn und Antimon als Sulfosalze, in seltenen Fällen Aluminium, welches beim Alkalischemachen als Aluminat in Lösung gegangen ist. Den Niederschlag bringt man samt Filter in den Philippbecher zurück und löst in etwa 40 ccm Salpetersäure 1,2 (2), filtriert die Filterfasern ab und bestimmt, im Weißmetall bis zu 10% Blei, das Kupfer und Blei elektrolytisch wie im Rotguß.

Hat man ein Weißmetall mit höherem Bleigehalt, so ist es vorteilhafter, das Blei als Sulfat zu bestimmen. Zu diesem Zweck löst man den Natriumsulfidniederschlag mit 15 ccm Salpetersäure 1,4, gibt 15 ccm Schwefelsäure 1,84 zu und raucht ab. Zur vollständigen Zerstörung der Filterkohle gibt man in die rauchende Schwefelsäure tropfenweise Salpetersäure 1,4. Ist die Lösung vollständig klar, läßt man abkühlen, verdünnt mit Wasser und raucht zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure nochmals ab. Man läßt erkalten, verdünnt mit etwa 100 ccm Wasser, kocht auf und gibt nach dem Erkalten etwa 5 g Ammonsulfat hinzu (3). Hat der Niederschlag 1 Stunde abgesehen, filtriert man ihn, verascht in einem gewogenen Porzellantiegel vorsichtig auf dem Drahtnetz, glüht schwach, befeuchtet den Inhalt mit 2 Tropfen Salpetersäure, gibt 2 Tropfen Schwefelsäure hinzu und raucht vorsichtig ab, glüht und wiegt als Bleisulfat aus. Der Niederschlag von Bleisulfat muß noch auf Verunreinigungen geprüft werden. Zu diesem Zweck wird das Bleisulfat mit Ammonacetat in Lösung gebracht, das Unlösliche abfiltriert, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Diese Auswaage von der ersten abgezogen, ergibt das reine Bleisulfat, das mit 68,33 multipliziert Prozente *Blei* ergibt.

Zur Bestimmung des Eisens versetzt man das Elektrat von Kupfer und Blei bzw. das Filtrat des Bleisulfates mit etwa 10 ccm Salzsäure 1,19 und macht in der Kälte ammoniakalisch (4). Nach dem Aufkochen und kurzen Absitzen wird das Eisenhydroxyd durch ein 9-cm-Schwarzbandfilter abfiltriert. Der Eisenhydroxydniederschlag wird mit heißer verdünnter Salzsäure vom Filter gelöst und wie im Rotguß titriert.

Das Eisenfiltrat der bleireichen Legierungen macht man salzsauer und leitet so lange Schwefelwasserstoff ein, bis sich das Kupfersulfid am Boden des Gefäßes zusammengeballt hat und die Flüssigkeit klar geworden ist. Dann filtriert man durch ein 11-cm-Weißbandfilter ab, wäscht mit warmem, schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gut aus (5), verascht sofort und wiegt als Kupferoxyd. Die Auswaage mit 79,89 multipliziert, ergibt Procente *Kupfer*.

Das Filtrat des Natriumsulfidniederschlages, welches Zinn und Antimon enthält, wird mit etwa 70 ccm Salzsäure 1,19 versetzt und das sich hierbei ausscheidende Zinn- und Antimonsulfid durch Zusatz von etwa 15 ccm Salpetersäure 1,4 wieder in Lösung gebracht. Dann kocht man, bis der ausgeschiedene Schwefel frei von Antimon und Zinn ist, filtriert den Schwefel durch ein 11 cm qualitatives Filter ab, füllt auf 500 ccm auf und nimmt für Antimon 250 ccm ab (6). Diese macht man mit Kalilauge alkalisch, dann oxalsauer, und gibt, nachdem die Lösung neutral ist, noch 5 g Oxalsäure im Überschuß hinzu. Hierauf leitet man in der Siedehitze 30 Minuten lang Schwefelwasserstoff ein, wobei die Lösung nicht aus dem Kochen kommen soll. Der Niederschlag wird sofort durch ein 11-cm-Weißbandfilter mit Filterschleim filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, der Niederschlag mit 80 ccm warmer Natriumsulfidlösung in einem 200-ccm-Becherglas gelöst, filtriert und das Filter mit heißem Wasser gut ausgewaschen. Zu dieser Lösung gibt man noch etwa 4 g Natriumhydroxyd und 3 g Cyankali (7) und elektrolysiert bei 1,5 Volt 3 Stunden, wobei die Stromstärke langsam von 0,2 bis 1,2 Amp. gesteigert wird. Nach beendeter Elektrolyse (nach etwa 3 Stunden) entfernt man die Elektroden, ohne den Strom zu unterbrechen, taucht sie nacheinander in zwei bereitgestellte Bechergläser mit destilliertem Wasser, spült mit Alkohol ab und trocknet bei 110° im Trockenschrank (8). Die Auswaage mit 200 multipliziert, ergibt Procente *Antimon*.

Das Filtrat des Antimonniederschlages macht man erst schwach ammoniakalisch, dann essigsauer und leitet Schwefelwasserstoff ein. Das ausgeschiedene Zinnsulfid wird durch ein 11-cm-Weißbandfilter abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, samt Filter in wenig heißer Salpetersäure 1,2 (9) gelöst und mit etwa 400 ccm kochendem Wasser verdünnt. Die nun gebildete Zinnsäure wird durch ein 12,5-cm-Blaubandfilter filtriert, verascht und als Zinnsäure (SnO_2) gewogen. Die Auswaage mit 2 · 78,77 multipliziert, ergibt Procente *Zinn*.

Für eilige Analysen ist es zweckmäßiger, Antimon und Zinn in einer besonderen Einwaage maßanalytisch zu bestimmen. Zu diesem Zweck löst man 3mal 1 g möglichst feinere Späne in 20 ccm Schwefel-

säure 1,84 im 150-ccm-Becherglas (10) über dem Drahtnetz und erhitzt bis der Rückstand vollständig weiß geworden ist. Hierauf läßt man erkalten und spült mit etwa 200 ccm Wasser in einen 500-ccm-Erlenmeyerkolben über. Nun gibt man 30 ccm Salzsäure 1,19 (11) zu und verdünnt mit 100 ccm Wasser (12). Nachdem man durch Kochen das beim Lösen der Probe in Schwefelsäure entstandene Schwefeldioxyd ausgetrieben hat (13), gibt man als Indikator einige Tropfen Methylorange zu und titriert die möglichst heiße Lösung mit $\frac{n}{10}$ Kaliumbromatlösung. Gegen Ende der Titration ist es gut, nochmals einige Tropfen Methylorange zuzugeben und nicht zu schnell zu titrieren, da die Entfärbung des Methyloranges eine gewisse Zeit benötigt. 1 ccm $\frac{n}{10}$ Kaliumbromatlösung entsprechen 0,6088 % *Antimon*.

Zur Bestimmung von Zinn gibt man nach Beendigung der Antimontitration in den Titrationskolben der Reihe nach 10 g Natriumchlorid reinst, 25 g gekörntes reines Blei und 20 ccm Salzsäure 1,19 und kocht unter öfterer Zugabe von einigen Tropfen Salzsäure etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang. Hierdurch wird das Antimon reduziert und als Metall in Form schwarzer Flocken ausgeschieden, während Zinn aus der vierwertigen in die zweiwertige Form übergeführt wird. Nachdem man im Kohlensäurestrom hat erkalten lassen, wird mit $\frac{n}{10}$ Jodlösung unter Stärkezusatz bis blau titriert, 1 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung entspricht 0,5935 % *Zinn*.

Handelt es sich nur um eine schnelle ungefähre Zinnbestimmung im Weißmetall, so kann man sich folgender Methode bedienen: Je nach dem Zinngehalt werden 0,5—1 g möglichst feiner Späne in einem mit Uhrglas bedeckten 500-ccm-Erlenmeyerkolben mit 100 bis 150 ccm Salzsäure 1,19 und 2—3 g Kaliumchlorat gelöst und so lange gekocht, bis der Chlorüberschuß vertrieben ist. Hierauf wird die Lösung mit etwa 30 ccm destilliertem Wasser verdünnt und etwa 5—7 g Natriumchlorid zur Erhöhung des Siedepunktes hinzugefügt. In diese Lösung wird eine 3 mm starke und etwa 10 qcm große ringförmig gebogene Nickelplatte gesenkt (man kann dazu auch alte Nickeltiegel verwenden) und etwa $\frac{3}{4}$ —1 Stunde gekocht. Hierauf wird das Uhrglas entfernt, der Kolben mit einem Gummistopfen, der zwei gebogene Glasrohre enthält, verschlossen und noch etwa 10 Minuten lang zur Austreibung der in dem Kolben zurückgebliebenen Luft gekocht. Sodann verbindet man den Kolben mit einem Kohlensäure entwickelnden Kippschen Apparat oder einer Kohlensäurebombe und läßt die Lösung im Kohlensäurestrom erkalten. Nach der Abkühlung wird der Stopfen rasch entfernt und die Lösung mit $\frac{n}{10}$ Jodlösung titriert. 1 ccm entspricht 0,5935 % *Zinn* (14).

Bemerkungen

(1) Durch den Weinsäurezusatz soll die Zinnsäure in Lösung gehalten werden, sollte sich jedoch bei Anwesenheit von viel Zinn etwas Zinnsäure ausgeschieden haben, so kann man dieselbe durch einige Tropfen Salzsäure in Lösung bringen.

(2) Bei der Verwendung von Salpetersäure 1,4, oder wenn man die Sulfide mit Salpetersäure 1,2 kocht, kann sehr leicht etwas Bleisulfid zu Bleisulfat oxydiert werden, und geht dann beim Abfiltrieren mit den Filterfasern verloren.

(3) Der Zusatz von Ammonsulfat soll, ähnlich wie der Zusatz von Alkohol, verhindern, daß Bleisulfat gelöst wird.

(4) Das in der Kälte gefällte und durch Kochen zusammengeballte Eisenhydroxyd läßt sich schnell filtrieren und leicht auswaschen.

(5) Die Salzsäure muß vollständig ausgewaschen werden, weil sich sonst beim Veraschen Kupferchlorid verflüchtigt. (Grüner Flammensaum beim Glühen salzsäurehaltiger Kupfersulfidniederschläge.) Der Niederschlag muß sofort verascht werden, weil sich sonst bei längerem Verweilen des feuchten Niederschlages auf dem Trichter infolge teilweiser Oxydation Kupfersulfat bilden kann, das, falls es in das Trichterrohr gelangt, sich der Bestimmung entzieht.

(6) Die elektrolytische Abscheidung des Antimons als Metall aus dem Sulfosalz liefert keine genauen Ergebnisse, weil sich das Metall nicht rein, sondern wahrscheinlich teils als Sulfid, teils als Oxyd niederschlägt. Man erhält dann stets ein Übergewicht, und zwar betragen die Mehrauswaagen bei einem Gewicht von 80 mg bis etwa 500 mg etwa 0,2—0,7 mg. Um diesen Fehler zu verringern, nimmt man zur Antimonbestimmung die halbe Einwaage.

(7) Der Zusatz von Cyankalium erfolgt, um die bei der Elektrolyse entstehenden Polysulfide zu zerstören. Dasselbe kann man auch durch Zugabe von ammoniakalischem Wasserstoffsperoxyd erreichen.

(8) Zur Entfernung des Antimonniederschlages wird die Elektrode in einem Gemisch von Salpeter-Weinsäure erwärmt.

(9) Die Umwandlung des Zinnsulfids in Zinndioxyd geht selbst bei vorsichtigem Veraschen nicht ganz verlustlos vonstatten. Man muß daher vor dem Veraschen das Zinnsulfid erst in Zinndioxyd überführen.

(10) In konz. Schwefelsäure geht Antimon in dreiwertiger, Zinn in vierwertiger Form unter Bildung von Schwefeldioxyd in Lösung.

(11) Da Antimon(II)sulfatlösungen sich beim Verdünnen hydrolysieren, muß beim Aufnehmen mit Wasser Salzsäure zugesetzt werden.

(12) In verdünnter Lösung ist der Umschlag beim Titrieren besser zu erkennen.

(13) Wird zu lange gekocht, findet man zu wenig Antimon.

(14) Die Titration beruht auf folgender Gleichung:



Weißmetall mit Arsengehalt

1 g Probegut wird im 500-ccm-Philippsbecher mit 30 ccm Weinsäure und 10 ccm Salpetersäure 1,4 gelöst. Nach dem Lösen versetzt man mit 20 ccm Schwefelsäure 1,4 und kocht, bis keine nitrosen Gase mehr entweichen (1). Nach dem Abkühlen wird mit Wasser aufgenommen, aufgeköcht und das Bleisulfat wie üblich bestimmt.

Das Filtrat vom Bleisulfat wird nach dem Einengen in einen Arsendestillierkolben übergespült und das Arsen unter Zugabe von einigen Tropfen Eisen(II)sulfatlösung, 1 g Kaliumbromid, 3–6 g Hydrazinsulfat und 100 ccm Salzsäure 1,19 bis auf etwa 50 ccm abdestilliert. Das Destillat wird mit einigen Tropfen Methylorange versetzt und mit n_{10} -Kaliumbromat bis zur Entfärbung titriert. 1 ccm n_{10} -Kaliumbromatlösung entsprechen 0,3745 % Arsen.

Der Kolbeninhalt wird in einen 500-ccm-Erlenmeyerkolben übergespült und durch Einleiten von Schwefelwasserstoff das Antimon ausgefällt. Der abfiltrierte Niederschlag kommt samt Filter in das Fällungsgefäß zurück und wird nach Zusatz von einigen Gramm Kaliumsulfat mit etwa 50 ccm Schwefelsäure 1,84 so lange gekocht, bis die Lösung vollständig klar ist. Nach dem Erkalten wird mit Wasser aufgenommen, 50 ccm Salzsäure 1,19 zugegeben, aufgeköcht und nach Zusatz von Methylorange mit n_{10} -Kaliumbromatlösung titriert. 1 ccm n_{10} -Kaliumbromatlösung entspricht 0,6088 % Sh.

Bemerkungen

(1) Sobald die nitrosen Gase entweichen sind, muß sofort vom Brenner genommen werden, weil sonst ein Verkohlen der Weinsäure erfolgt.

Weißmetall mit Cadmiumgehalt

Der Untersuchungsgang ist zunächst der gleiche wie beim Weißmetall mit höherem Bleigehalt.

Das Filtrat des Bleisulfates wird jedoch ammoniakalisch, dann schwach salzsauer gemacht. Nun setzt man etwa 50 ccm Salzsäure 1,19 hinzu und fällt in der stark sauren Lösung mit Schwefelwasserstoff das Kupfer als Sulfid. Dieses wird filtriert, mit 10 ccm rauchender Salpetersäure gelöst, bis das Filter zersetzt ist, verdünnt und nach dem Neutralisieren mit Ammoniak, in salpetersaurer Lösung elektrolysiert. Das Filtrat vom Kupfersulfid wird mit Ammoniak abgestumpft bis zur schwach sauren Reaktion, hierbei fällt schon das Cadmiumsulfid aus. Man leitet noch $\frac{1}{4}$ Stunde Schwefelwasserstoff

ein und läßt hierauf warm absetzen. Das Cadmiumsulfid wird filtriert und weiterbehandelt wie im Silberlot. Das schwefelwasserstoffhaltige Filtrat vom Cadmiumsulfid wird ammoniakalisch gemacht. Man läßt das hierbei ausfallende Eisen- und Zinksulfid 12 Stunden warm absetzen. Die beiden Sulfide werden filtriert, mit schwefelammonhaltigem Wasser gewaschen und im Porzellantiegel verascht. Die Oxyde von Eisen und Zink werden in Salzsäure gelöst, das Eisen mit Ammoniak gefällt und mit Cer(IV)sulfat bestimmt. Im Filtrat von Eisen wird in essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff das Zink gefällt und nach dem Absetzen filtriert, verascht und als Zinkoxyd gewogen. Auswaage $\cdot 80,34 = \% \text{ Zink}$.

Kobalt

Das handelsübliche Kobalt enthält meistens über 96% Kobalt. Die Verunreinigungen sind Arsen, Kupfer, Nickel, Eisen, Mangan, Kohlenstoff, Silicium, Schwefel und Sauerstoff (1). Der Analysengang ist derselbe wie der für Reinnickel.

Zur Bestimmung des Nickels wird der elektrolytisch gefällte Kobaltniederschlag durch 15–30 Minuten langes Kochen in Salpetersäure 1,2 von der Elektrode gelöst. Durch Zusatz von Dimethylglyoxim in die ammoniakalisch gemachte Lösung kann dann das Nickel als Nickel-Dimethylglyoxim ausgefällt werden. Man muß jedoch bei dem Dimethylglyoximzusatz berücksichtigen, daß das Kobalt mit demselben eine lösliche Verbindung eingeht, also auch Glyoxim verbraucht und das Nickelsalz erst dann vollständig gefällt werden kann, wenn alles Kobalt an Dimethylglyoxim gebunden ist. Man muß daher auch, wenn wenig Nickel neben viel Kobalt vorliegt, mit einem beträchtlichen Überschuß des Fällungsmittels arbeiten. Da dann aber in ammoniakalischer Lösung zu wenig gefunden wird, muß man in essigsaurer Lösung fällen. Zu diesem Zweck säuert man also die ammoniakalische Lösung mit Essigsäure an, gibt 1–2 g Natriumacetat hinzu, versetzt mit Dimethylglyoxim und läßt 1 Stunde absitzen. Der Niederschlag wird durch einen Gooch- oder Glasfiltertiegel (siehe Nickelbronze) abgesaugt. Bei 110 ° getrocknet und gewogen. Auswaage $\cdot 20,32 = \% \text{ Ni}$.

Will man das Nickel direkt im Kobalt bestimmen, so muß man beachten, daß bei der Fällung des Nickels mit Dimethylglyoxim in essigsaurer Lösung keine Eisen(III)ionen zugegen sein dürfen. Man reduziert daher die Eisennickellösung durch Erwärmen mit schwefliger Säure, versetzt dann mit Kalilauge, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, den man mit einigen Tropfen Essigsäure wieder löst.

Bemerkungen

(1) In manchen Kobaltsorten kann der Sauerstoffgehalt bis 0,6 % betragen. Es ist daher nicht immer möglich, den Kobaltgehalt als Differenz der Summe der Nebenbestandteile von 100 anzugeben, sondern es ist der direkten Bestimmung des Kobalts der Vorzug zu geben.

Kupfer

Das im Handel befindliche Elektrolytkupfer ist nahezu chemisch rein. Selten enthält es Spuren von Schwefel, Wismut, Antimon, Arsen, Eisen, Selen und Tellur. - Das sog. Raffinadkupfer ist stärker verunreinigt und kann folgende Elemente enthalten: Zinn, Arsen, Antimon, Blei, Wismut, Zink, Eisen, Nickel, Silber, Schwefel, Phosphor und Sauerstoff.

Zur Bestimmung des Zinns löst man 10 g Späne im 800-ccm-Behrglas mit 40 ccm Salpetersäure 1,4 und dampft zur vollständigen Abscheidung der Zinnsäure zur Trockne. Dann nimmt man mit 40 ccm Salpetersäure 1,2 und 100 ccm Wasser auf, fügt etwas Ammonitrat hinzu, kocht auf, läßt etwa 1 Stunde an einem warmen Ort absitzen und filtriert durch ein 9-cm-Blaubandfilter in einen 1000-ccm-Meßkolben. Nachdem der Niederschlag mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen ist, wird er verascht, stark geglüht und als Zinnsäure gewogen. $\text{Auswaage} \cdot 7,877 = \% \text{ Sn}$.

Sollte die Zinnsäure nicht rein, sondern durch Antimon usw. verunreinigt sein, so schmilzt man sie mit der sechsfachen Menge eines aus gleichen Teilen Schwefel und Soda bestehenden Gemisches so lange, bis die zwischen Tiegelrand und Deckel sichtbare Flamme verschwunden ist. Man läßt dann erkalten und löst die Schmelze mit Wasser auf (1). Wenn hierbei ein unlöslicher Rückstand von Kupfer- oder Bleisulfid bleibt, wird derselbe durch ein 9-cm-Weißbandfilter abfiltriert, mit verdünnter Salpetersäure gelöst und, nachdem der Schwefelwasserstoff verkocht ist, zum ersten Filtrat der Zinnsäure gegeben. Zinn und Antimon werden dann wie im Weißmetall bestimmt.

Das Filtrat der Zinnsäure wird auf 1000 ccm aufgefüllt, zweimal 100 ccm entnommen, und nach Zusatz von 5 ccm Salpetersäure 1,4 der Elektrolyse unterworfen. Man elektrolysiert (2) zunächst mit 0,2 Amp. und steigert die Stromstärke im Verlauf einer Stunde bis auf 1,2 Amp. Dieser Stromstärke soll eine Spannung von 2–2,4 Volt entsprechen. Nach 3 Stunden ist die Ausfällung des Kupfers gewöhnlich vollendet (3). Man hebt die Elektrode, ohne den Strom zu unterbrechen, in ein Glas mit destilliertem Wasser und läßt hier 1–2 Minuten stehen, dann schaltet man den Strom ab, entfernt die Elektroden, taucht sie in Alkohol und trocknet bei etwa 100° im

Trockenschrank. Auswaage · 100 = % Cu. Das Kupfer ist jedoch stets durch evtl. vorhandenes Wismut verunreinigt. Der auf die weiter unten angegebene Art ermittelte Wismutgehalt muß daher vom Kupfer abgezogen werden. Sollte das Kupfer nicht rein aussehen (4), muß es mit 5 ccm Salpetersäure 1,4 von der Elektrode gelöst und nochmals elektrolytisch niedergeschlagen werden, und zwar setzt man dem Elektrolyt zweckmäßig 5 % Ammoniumnitrat und 2 % Salpetersäure 1,4 hinzu.

Am positiven Pol hat sich das Blei als Superoxyd abgeschieden, dasselbe wird bei 180° getrocknet und gewogen.

$$\text{Auswaage} \cdot 86,62 = \% \text{ Pb.}$$

Die Elektrolyte sowie die Waschwasser werden etwas eingedampft und in einem 600-ccm-Becherglas vereinigt; diese Lösung entspricht einer Einwaage von 2 g. Nachdem man etwas Salzsäure zugegeben hat, fällt man in der Kälte Eisen mit Ammoniak, kocht kurz auf, läßt absetzen, filtriert durch ein 11-cm-Schwarzbandfilter, wäscht aus, verascht und glüht.

$$\frac{\text{Auswaage} \cdot 69,94}{2} = \% \text{ Fe}$$

Das Filtrat des Eisenniederschlages wird mit 25 ccm Dimethylglyoximlösung versetzt und nach 1 Stunde der Nickelniederschlag durch ein 11-cm-Weißbandfilter abfiltriert und vorsichtig verascht.

$$\frac{\text{Auswaage} \cdot 78,58}{2} = \% \text{ Ni}$$

Zur Zinkbestimmung wird im Filtrat des Nickels durch Kochen der Alkohol vertrieben, die Lösung erst ammoniakalisch, dann essig-sauer gemacht und durch 30 Minuten langes Einleiten von Schwefelwasserstoff das Zink ausgefällt. Der Niederschlag, welcher wenigstens 30 Minuten absetzen soll, wird durch ein 11-cm-Weißbandfilter mit etwas Filterschleim filtriert und mit ammoniumsulfathaltigem Schwefelwasserstoffwasser (20 g Ammonsulfat in 1000 ccm Wasser) ausgewaschen. Den vorsichtig veraschten Niederschlag raucht man nach dem Glühen noch mit einigen Tropfen Salpetersäure 1,4 ab, glüht nochmals und wiegt.

$$\frac{\text{Auswaage} \cdot 80,34}{2} = \% \text{ Zn}$$

Zur Arsenbestimmung bringt man 10 g Späne in einen 500-ccm-Erlenmeyerkolben, in welchem man vorher 50–80 g Eisen(III)-chlorid eingewogen hat. Nachdem man 100 ccm Salzsäure 1,12 hinzugegeben hat, verbindet man den Kolben mittels eines Gummistopfens mit Volhardscher Ente oder eines Kjeldahlaufsatzes Glas an Glas

mit einem Liebigkühler. Alsdann wird etwas über die Hälfte des Kolbeninhaltes abdestilliert und das Arsen(III)chlorid in einem 600-ccm-Erlenmeyerkolben aufgefangen, in welchem sich 50 ccm Salzsäure 1,19 befinden. Nach beendigter Destillation wird zunächst mit Ammoniak neutralisiert, der Ammoniaküberschuß mit Salzsäure 1,12 zurückgenommen und nun mit Natriumhydrogenkarbonat im Überschuß alkalisch gemacht. Man kann dann entweder nach Zusatz von Stärkelösung mit $\frac{n}{10}$ Jodlösung bis zur Blaufärbung titrieren, wobei 1 ccm $\frac{n}{10}$ Jodlösung bei 10 g Einwaage 0,03745 % Arsen entsprechen, oder man erwärmt das Destillat auf 60–70° und titriert nach Zusatz von Methylorange mit $\frac{n}{10}$ Kaliumbromat. Der Faktor der $\frac{n}{10}$ Bromatlösung ist derselbe wie der der Jodlösung (5).

Zur Silberbestimmung verwendet man 10 g, welche im 800-ccm-Becherglas mit 40 ccm Salpetersäure 1,4 gelöst werden. Die evtl. ausgeschiedene Zinnsäure wird nach dem Verdünnen abfiltriert und das Filtrat zweimal mit je 100 ccm Salzsäure 1,19 zur Trockne verdampft. Der Rückstand wird mit wenig Salzsäure 1,12 aufgenommen und nach dem Verdünnen das Chlorsilber durch einen bei 110° getrockneten und gewogenen Goochtiegel abfiltriert. Man wäscht zunächst mit salpetersäurehaltigem Wasser chlorfrei und dann zweimal mit reinem Wasser. Der bei 110° getrocknete und gewogene Niederschlag $\cdot 7,526 = \% \text{ Ag}$.

Im Filtrat des Silbers wird nach dem Verdünnen auf 700 bis 800 ccm der Schwefel in der Siedehitze durch Zugabe von 20 ccm siedend heißer Bariumchloridlösung gefällt. Der Niederschlag kann nach vierstündigem Absetzen durch ein 11-cm-Blaubandfilter mit etwas Filterschleim filtriert werden. Nach dem Auswaschen und Versaschen wird gewogen. Auswaage $\cdot 1,373 = \% \text{ S}$.

Die Bestimmung des Wismuts führt man am besten nach der am Staatlichen Materialprüfungsamt gebräuchlichen Methode aus: 10 g der Substanz werden wie oben in Salpetersäure 1,4 gelöst. Nachdem die überschüssige Säure abgedampft ist, wird der Rückstand mit etwa 400 ccm Wasser aufgenommen und mit stark verdünnter Kalilauge unter stetem kräftigen Umrühren neutralisiert. Um zu verhindern, daß sich klumpige Ausscheidungen von Kupferoxydhydrat bilden, die nur schwer wieder in Lösung zu bringen sind, muß man die Kalilauge mit zunehmender Neutralisation immer mehr und mehr verdünnen. Hat man schließlich einen ganz geringen Überschuß von Lauge hinzugegeben, so daß eine feine Trübung entsteht, so verdünnt man auf etwa 1000 ccm, erhitzt 1 Stunde lang, wobei die Trübung nicht verschwinden darf. Hierauf gibt man unter kräftigem Umrühren nochmals etwas stark verdünnte Kalilauge hinzu, so daß eine deutliche Fällung entsteht. Nachdem man den Niederschlag der neben Kupfer, Eisen usw. das gesamte Wismut enthält, über Nacht

hat absitzen lassen, filtriert man ihn durch ein 11-cm-Weißbandfilter und wäscht mit kaltem Wasser aus. Mit heißer verdünnter Salzsäure wird der Niederschlag von dem Filter gelöst und das Wismut und Eisen mit Ammoniak ausgefällt. Der Überschuß von Ammoniak wird auf dem Wasserbad vertrieben (wobei sich jedoch kein Kupferhydroxyd ausscheiden darf), und der Niederschlag durch ein 11-cm-Weißbandfilter abfiltriert. Mit heißem Wasser wird gut ausgewaschen und der Niederschlag mit heißer Salzsäure 1,12 in Lösung gebracht. In die verdünnte Lösung leitet man Schwefelwasserstoff ein und filtriert den entstandenen Niederschlag von Wismutsulfid ab. Zur Entfernung evtl. mitgefallenen Antimons wird der Niederschlag mit gelbem Schwefelammon ausgezogen, nach dem Auswaschen der Wismutniederschlag in wenigen Kubikzentimetern heißer Salpetersäure 1,2 gelöst und diese Lösung in einem gewogenen Porzellantiegel eingedampft und durch vorsichtiges Glühen in Wismutoxyd übergeführt. Auswaage $\cdot 8,970 = \%$ Bi.

Zur Bestimmung des Sauerstoffs, der im Raffinad 0,03—0,20 %, im Elektrolytkupfer höchstens Spuren betragen kann, werden in einem Schiffchen 10 g Kupfer in ein kaltes Verbrennungsrohr gebracht und Wasserstoff hindurchgeleitet. Der Wasserstoff, welcher in einem Kippschen Apparat aus möglichst reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt wird, wird durch alkalische Pyrogallolösung, Kaliumpermanganat und konz. Schwefelsäure gereinigt. Um auch die letzten Spuren von Sauerstoff zu entfernen, leitet man ihn noch durch ein zum Glühen erhitztes, mit Platinasbest gefülltes Porzellanrohr. Das hier entstandene Wasser wird in einem zwischen geschalteten Phosphorpenoxydröhrchen aufgefangen. Hat man 10 Minuten Wasserstoff durchgeleitet und geprüft, ob eine am Ende des Apparates entnommene Wasserstoffprobe geräuschlos verbrennt, d. h. ob sie sauerstofffrei ist, erhitzt man den Ofen auf etwa 1100° . Das gebildete Wasser wird in Phosphorpenoxydröhrchen, durch die man vorher Wasserstoff durchgeleitet hat und die dann gewogen wurden, aufgefangen. Nach Verlauf 1 Stunde läßt man die Probe im Wasserstoffstrom erkalten und wiegt die U-Röhrchen zurück. Die Gewichtszunahme $\cdot 8,881 = \%$ O.

Selen und Tellur kommen in solch geringen Mengen vor, daß es genügt, sie nur qualitativ nachzuweisen. Man bedient sich vorteilhaft folgender sehr scharfer Reaktionen.

Man übergießt in einem Reagenzglas 10 g Kupferspäne mit einer 10proz. Cyankaliumlösung und erwärmt schwach. Hierauf gießt man zunächst einige Kubikzentimeter Alkohol und schließlich eine Lösung von Cadmiumacetat hinzu. Die Cadmiumacetatlösung besteht aus 25 g Cadmiumacetat und 200 ccm konz. Essigsäure auf 1 l Wasser.) Ist im Kupfer nun Schwefel vorhanden, entsteht sofort

ein gelber Niederschlag von Schwefelcadmium. Ist dagegen Selen vorhanden, so entsteht ein orangeroter gefärbter Niederschlag von Selencadmium. Wenn Tellur im Kupfer vorhanden ist, bildet sich beim Übergießen der Späne mit Cyankalium sofort eine rote Färbung, die ähnlich wie eine Permanganatlösung aussieht. Nach Zugabe von Alkohol und Cadmiumacetat entsteht ein grauschwarzer Niederschlag von Tellurcadmium. Bei gleichzeitiger Gegenwart von Selen und Tellur bilden sich beide Niederschläge sehr deutlich übereinander. Mit diesem Verfahren lassen sich geringe Mengen dieser Stoffe noch gut nachweisen, z. B. Schwefel noch bis zu 0,002 %.

B e m e r k u n g e n

(1) Sollte die Lösung nicht klar, sondern durch kolloidal gelöstes Eisensulfid-Kaliumsulfid grün gefärbt sein, so gibt man etwas festes Chlorammonium hinzu, wodurch das Eisensulfid ausgeschieden und die überstehende Flüssigkeit gelb gefärbt erscheint.

(2) Um festhaftende Niederschläge zu bekommen, darf die Lösung nicht zu sauer sein, da sich sonst das Kupfer schwammig abscheidet und beim Auswaschen und Trocknen leicht abfällt. Dies geschieht auch, wenn Salzsäure vorhanden ist. Hat man beim Auflösen des Kupfers die entstandenen Stickoxyde nicht genügend verkocht, so verhindern dieselben die Kupferfällung und müssen durch Übersättigung mit pyridinfreiem Ammoniak und nachfolgendem Ansäuern mit stickoxydfreier Salpetersäure zerstört werden. Hat man jedoch Harnstoff oder Hydrazinsulfat zur Hand so kann man durch mehrfachen Zusatz kleiner Mengen in den Elektrolyten die Stickoxyde zerstören.

(3) Man kann sich von der Beendigung der Elektrolyse dadurch überzeugen, daß man zum Elektrolyten Wasser zugibt. Scheidet sich an dem neu eintauchenden Teil der Kathode innerhalb 10 Minuten kein Kupfer ab, so ist die Kupferfällung beendet.

(4) Bei Anwesenheit von Silber wird dasselbe quantitativ mit dem Kupfer niedergeschlagen, Arsen wird teilweise mitgefällt, jedoch nur, wenn der Arsengehalt 1 % oder höher ist, oder wenn man in rein schwefelsaurer Lösung elektrolysiert. Wismut wird immer quantitativ mit niedergeschlagen, Molybdän teilweise, Phosphor bei sehr hohem Gehalt (z. B. im Phosphorkupfer). Blei kann, wenn die Salpetersäurekonzentration zu gering und viel Blei zugegen ist, ebenfalls mitgefällt werden. Schwefel, Antimon, Selen und Tellur als geringe Verunreinigungen schlagen sich mit dem Kupfer nieder. Durch diese Verunreinigungen wird der meist hellrote Metallniederschlag ins Graue verfärbt und oft schwammig. Durch die Umfällung in einer 5proz. Ammoniumnitrat- und 2proz. Salpetersäure enthaltenden Lösung kann das Kupfer von dem mitabgeschiedenen Mo-

lybdän, Phosphor, Blei, Antimon, Arsen, Selen und Tellur befreit werden. Nickel und Kobalt werden nur bei Anwesenheit von Ammoniumnitrat vollständig in Lösung gehalten. Enthält der Elektrolyt viel Eisen, so kann dieses die quantitative Kupferfällung namentlich in warmer Lösung verhindern. Durch Zusatz kleiner Mengen Hydrazinsulfat muß das Eisen unschädlich gemacht werden.

(5) Da Natriumhydrogenkarbonat stets Jod verbraucht, muß eine Blindprobe durchgeführt werden. Der hierbei festgestellte Jodverbrauch wird dann in Abzug gebracht.

Phosphorkupfer

Phosphorkupfer findet als Desoxydationsmittel in der Metallgießerei Verwendung und wird durch Zusammenschmelzen von 2 Teilen Kupfer, 4 Teilen Calciumphosphat und 1 Teil Kohle bei Weißglut hergestellt.

Es enthält gewöhnlich 5–15 % Phosphor, außerdem etwas Zinn und als Rest Kupfer.

Die Bestimmung des Phosphors geschieht durch Auflösen von 1 g in Salpetersäure 1,4 (1). Nach dem Verkochen der nitrosen Gase spült man in einen 1000-ccm-Meßkolben und nimmt 100 ccm = 0,1 g Einwaage ab. Diese versetzt man, nachdem man noch einige Kubikzentimeter Salpetersäure 1,4 hinzugefügt hat, kochend mit 10 ccm Kaliumpermanganatlösung, zerstört nach 10 Minuten den ausgeschiedenen Braunstein durch tropfenweises Zugeben von Salzsäure 1,12. In der nun bis zur Sirupdicke eingengten Lösung fällt man nach Zusatz von 30 ccm Ammoniumnitratlösung den Phosphor mit 50 ccm Ammoniummolybdatlösung. Den Niederschlag von Ammonphosphormolybdatlösung filtriert man nach einstündigem Stehen bei etwa 40° durch ein qualitatives Filter, wäscht mit natriumsulfathaltigem Wasser gut aus und titriert den Phosphorniederschlag wie in Stahlproben.

Zur genauen Bestimmung ist es nötig, den Phosphormolybdatniederschlag mit möglichst wenig verdünntem Ammoniak vom Filter zu lösen und dasselbe mit Ammoniakwasser auszuwaschen. Die erhaltene Lösung wird bis zum beginnenden Ausscheiden des gelben Molybdänniederschlages mit Salzsäure 1,12 versetzt. Nachdem man durch Zusatz von Ammoniak diesen Niederschlag gerade wieder in Lösung gebracht hat, gibt man 20 ccm Magnesiamixtur und 15 ccm konz. Ammoniak hinzu, rührt mit einem Glasstab gut durch und läßt 4–6 Stunden absitzen (2). Der durch ein 11-cm-Weißbandfilter abfiltrierte Niederschlag wird mit ammoniakhaltigem Wasser gut ausgewaschen, verascht, stark geglüht und gewogen (3).

Auswaage · 278,3 = % P.

Zur Bestimmung des Kupfers werden 1 g Phosphorkupfer in 7 ccm Salpetersäure 1,4 gelöst, von der ausgeschiedenen Zinnsäure abfiltriert und wie üblich elektrolysiert. Man muß aber, um den Niederschlag phosphorfrei zu erhalten, unbedingt die Umfällung in einer Lösung, die 5 % Ammonnitrat und 2 % Salpetersäure enthält, vornehmen.

Bemerkungen

(1) Bei Gegenwart von Zinn bringt man die ausgeschiedene Zinnsäure durch Zusatz von Salzsäure in Lösung. Ist dagegen Arsen zugegen, so kann man dasselbe dadurch verteiben, daß man die gelöste Probe, die man durch Eindampfen von der überschüssigen Säure befreit hat, zweimal mit je 20 ccm Bromwasserstoffsäure eindampft. Dieser Rückstand wird dann mit 15 ccm Salpetersäure 1,2 aufgenommen.

(2) Direkt in der Kupfer enthaltenden Lösung mit Magnesia-mischung zu fällen, ergibt zu hohe Werte.

(3) Sollte der Magnesiumpyrophosphatniederschlag durch Glühen nicht rein weiß werden, so gibt man nach dem Erkalten einige Gramm Ammoniumnitrat hinzu, erwärmt zunächst über kleiner Flamme, bis das Kristallwasser vertrieben ist und erhitzt dann mit der vollen Gebläseflamme.

Mangankupfer

Dasselbe wird durch Schmelzen von Kupfer mit Manganoxiden und Kohle bei sehr hohen Temperaturen gewonnen und enthält gewöhnlich 20 % Mangan neben etwas Silicium und Eisen.

Zur Analyse werden 1 g Späne mit 7 ccm Salpetersäure 1,4 gelöst, mit wenigen Kubikzentimetern Salzsäure 1,19 zweimal zur Trockne gedampft und bei 135° geröstet. Nach dem Aufnehmen mit Salzsäure wird mit 100 ccm Wasser verdünnt und die Kieselsäure durch ein 9-cm-Schwarzbandfilter abfiltriert. Mit salzsäurehaltigem Wasser wird gut ausgewaschen, der Niederschlag verascht und gewogen. Auswaage $\cdot 46,72 = \% \text{ Si}$.

Für die Kupferbestimmung löst man ebenfalls 1 g in Salpetersäure, filtriert die ausgeschiedene Kieselsäure ab und elektrolysiert das Kupfer wie üblich.

Im Elektrat wird nach Zusatz von einigen Kubikzentimetern Salzsäure 1,19 das Eisen mit Ammoniak ausgefällt. Der abfiltrierte Niederschlag wird mit heißer Salzsäure 1,12 vom Filter gelöst und mit Ceri(IV)sulfat titriert. (Siehe Rotgußanalyse.)

Zur Manganbestimmung löst man 1 g in Salpetersäure 1,4, gibt einige Kubikzentimeter Salzsäure 1,19 hinzu und spült in einen 1000-ccm-Meßkolben. Durch Zugabe von Zinkoxyd fällt man Kupfer und Eisen aus, füllt bis zur Marke auf und filtriert nach gutem Durch-

schütteln durch ein trockenes Faltenfilter in einen trockenen Kolben. Vom Filtrat entnimmt man dreimal 250 ccm gleich 0,25 g Einwaage und titriert heiß mit Kaliumpermanganatlösung nach Volhard wie im Stahl.

Rotguß und Messing

Man löst 1 g möglichst feiner (1) Späne im 200 ccm fassenden Becherglas mit 7 ccm Salpetersäure 1,4. Nach dem vollständigen Lösen dampft man zur Trockne (2), nimmt mit etwa 5 ccm Salpetersäure 1,4 auf, gibt etwas Ammoniumnitrat hinzu und nachdem man mit etwa 100 ccm kochendem Wasser verdünnt hat, hält man 15 Minuten im Kochen. Hat man etwa 1 Stunde an einem warmen Ort absetzen lassen, filtriert (3) man die ausgeschiedene Zinnsäure durch ein 9-cm-Blaubandfilter mit Filterschleim in ein 200-ccm-Becherglas und wäscht mit wenig (4) salpetersäurehaltigem Wasser (etwa 1proz.). Der Niederschlag wird in einem Porzellantiegel vorsichtig (5) verascht, stark geblüht und als Zinnsäure gewogen. Auswaage: $78,77 = \% \text{ Sn}$.

Falls die Zinnsäure verunreinigt ist (was immer bei einem Eisen-gehalt der Legierung von über 0,8% bzw. bei Sondermessingen der Fall ist), schmilzt man die Zinnsäure mit ungefähr der sechsfachen Menge eines aus gleichen Teilen Schwefel und Soda bestehenden Gemisches so lange, bis die blaue Flamme, die zwischen Tiegelrand und Deckel sichtbar ist, verschwindet. Nach dem Erkalten löst man in möglichst wenig Wasser auf (6). Sollte dabei ein unlöslicher Rückstand von Eisen-, Blei- bzw. Kupfersulfid bleiben, so wird derselbe abfiltriert, mit Salpetersäure 1,2 gelöst und zum Filtrat der Zinnsäure gebracht.

Enthält die Legierung außer Zinn noch Antimon, so kann dasselbe dadurch bestimmt werden, daß man die wie oben erhaltene Schwefelsodaschmelze mit Salzsäure ansäuert, bis Antimon und Zinn ausgefällt und durch einige Tropfen Salpetersäure wieder in Lösung gebracht sind. Aus dieser Lösung kann nun das Antimon dadurch gefällt werden, daß man in die erst ammoniakalisch, dann oxalsauer gemachte Lösung Schwefelwasserstoff einleitet. Das ausgefällte Antimonsulfid kann elektrolytisch oder titrimetrisch bestimmt werden. Im schwefelsauer gemachten Filtrat des Antimonsulfids wird mit Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt und wie üblich gewichtsanalytisch bestimmt. Einfacher ist es jedoch, wenn zur Bestimmung von Antimon und Zinn zwei Einwaagen benützt werden, wobei man einmal den abfiltrierten Zinn- und Antimonsäureniederschlag verascht und wiegt, das andere Mal wie folgt behandelt: Der Niederschlag samt Filter wird in einen 600-ccm-Erlenmeyerkolben gebracht, mit 25 ccm Schwefelsäure 1,84, einigen Kristallen Natriumthiosulfat oder Kaliumhydrogensulfat versetzt und so lange gekocht, bis das

Filter vollständig zerstört und die Lösung wasserhell geworden ist. Nach dem Erkalten versetzt man mit 200 ccm Wasser, gibt 30 ccm Salzsäure 1,19 hinzu und kocht kurz auf. Die möglichst heiße Lösung wird nun mit einigen Tropfen Indigoblau (7) versetzt und mit $\frac{n}{10}$ Kaliumbromatlösung bis zur Goldgelbfärbung titriert. 1 ccm $\frac{n}{10}$ Kaliumbromatlösung entspricht 0,6088 % Antimon.

Die Bestimmung des Kupfers und Bleies geschieht elektrolytisch im Filtrat der Zinnsäure. Zu diesem Zweck muß die Lösung etwa 2–5 % Salpetersäure 1,4 und zweckmäßigerweise 5 % Ammoniumnitrat (8) enthalten. Man bringt die schwach geglühten und gewogenen Elektroden in die Flüssigkeit, stellt die Verbindung mit der Stromquelle her und beginnt mit einer Stromstärke von 0,2 Amp., die man im Laufe 1 Stunde bis auf 1,2 Amp. steigert. Diese Stromstärke soll einer Spannung von 2–2,4 Volt entsprechen (9). Das Kupfer scheidet sich an der Kathode ab, während das Blei als Superoxyd zur Anode wandert (10). Bei ruhenden Elektroden ist die Elektrolyse nach etwa 3 Stunden beendet (11). Bei rotierender Elektrode, bzw. wenn man in die Flüssigkeit Stickstoff einleitet, ist das gesamte Kupfer bereits nach 20–30 Minuten abgeschieden. Man entfernt die Elektroden, ohne den Strom zu unterbrechen, und taucht sie in ein bereitgestelltes Becherglas mit destilliertem Wasser, spült darauf die Elektroden mit Alkohol ab und trocknet im Trockenschrank, und zwar das Kupfer bei etwa 100°, Bleisuperoxyd bei 200–230°. Die Kupferauswaage mit 100 multipliziert, ergibt Prozent Kupfer. Das abgeschiedene Bleisuperoxyd entspricht nicht genau der Formel PbO_2 , sondern seine Zusammensetzung schwankt etwas, man kann also nicht mit dem Faktor 86,62 multiplizieren, sondern muß eine Korrektur anbringen dadurch, daß man bei einer Auswaage bis 0,12 g mit 86,6; über 0,12–0,34 g mit 86,5; über 0,35–0,56 g mit 86,3 und über 0,56 g mit 86,1 multipliziert, um Prozente Blei zu erhalten (12).

Die von Kupfer und Blei befreite Lösung sowie die Waschflüssigkeit werden etwas eingedampft, und nachdem man sie vereinigt hat, mit einigen Kubikzentimetern Salzsäure versetzt. Mit wenig Ammoniak wird das Eisen und Aluminium bei Anwesenheit von genügend Ammonsalzen in der Kälte gefällt und aufgekocht. Der Niederschlag wird nach kurzem Absetzen durch ein 11-cm-Schwarzbandfilter filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, im Porzellantiiegel verascht und geglüht. Zur restlosen Beseitigung des evtl. mitgefallenen Zinks und Nickels wird der Tiegelinhalt in Salzsäure gelöst, die Fällung wie oben wiederholt und geglüht (13). Man wiegt Eisen- und Aluminiumoxyd zusammen aus, löst den Rückstand im Tiegel mit 5 ccm konz. Salzsäure und einigen Tropfen Flußsäure (14) und bestimmt das Eisen mit Cer(IV)sulfat. Zu diesem Zwecke spült man die Lösung aus dem Tiegel in einen 300 ccm fassenden Erlens-

meyerkolben, verdünnt mit 100 ccm Wasser, setzt 15 ccm Salzsäure 1,19 hinzu und gibt in die kochende Lösung tropfenweise bis zur vollständigen Entfärbung Zinn(II)chloridlösung zu. Zur abgekühlten Flüssigkeit setzt man dann 30 ccm Quecksilber(II)chloridlösung hinzu (15) und titriert nach Zusatz von 1—2 Tropfen Ferroinindikator mit einer eingestellten Cer(IV)sulfatlösung, bis die Farbe von rotorange nach grünlichgelb umschlägt. Den auf diese Art ermittelten Eisengehalt muß man noch durch Multiplizieren mit 1,430 in Eisenoxyd umrechnen und dieses dann von der Auswaage an Aluminium- und Eisenoxyd abziehen. Rest $\cdot 52,91 = \%$ Al.

Im Filtrat von Eisen und Aluminium fällt man durch Zugabe von 20 ccm 1proz. alkoholischer Dimethylglyoximlösung (16) evtl. vorhandenes Nickel. Der Niederschlag wird, nachdem er etwa 1 Stunde kalt (17) abgesehen hat, durch ein 9-cm-Schwarzbandfilter mit etwas Filterschleim abfiltriert. Mit kaltem Wasser wird gut ausgewaschen, der Niederschlag in Salzsäure gelöst und die Fällung wiederholt, filtriert, vorsichtig verascht und geglüht. Auswaage $\cdot 78,58 = \%$ Ni.

Sollte das Nickelfiltrat nicht wasserhell, sondern rötlichbraune bis dunkelbraune Färbung besitzen, so ist das ein Beweis, daß bei der Elektrolyse nicht alles Kupfer ausgeschieden ist. Um diese Kupfermengen zu bestimmen, macht man das Nickelfiltrat salzsauer und leitet Schwefelwasserstoff ein, bis sich das ausgeschiedene Kupfersulfid zusammengeballt hat (18). Man filtriert sofort durch ein 9-cm-Weißbandfilter, wäscht mit warmem schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gut aus, verascht sofort und wiegt als Kupferoxyd. Auswaage $\cdot 79,89 = \%$ Cu.

Das Filtrat vom Nickel bzw. vom Kupfersulfid macht man erst ammoniakalisch, dann essigsauer und leitet etwa 30 Minuten Schwefelwasserstoff ein. Der Niederschlag, der wenigstens $\frac{1}{2}$ Stunde abgesehen hat, wird durch ein 11-cm-Weißbandfilter mit etwas Filterschleim filtriert. Das Filter, das man mit ammoniumsulfathaltigem (5 g auf 200—300 ccm) Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen hat (19), bringt man in einen gewogenen Porzellantiegel und verascht vorsichtig. Nach dem Glühen wird mit Salpetersäure abgeraucht, nochmals geglüht und als Zinkoxyd gewogen. Auswaage $\cdot 80,34 = \%$ Zn.

Man kann aber auch das Zink titrimetrisch bestimmen, indem man das Filtrat vom Eisenniederschlag mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert. Diese Lösung, die ein Volumen von etwa 250 ccm haben soll, wird mit 40 ccm verdünnter Schwefelsäure (20) versetzt und nach Zugabe von 15 Tropfen $n/10$ Kaliumpermanganatlösung in der Kälte mit $n/10$ Tetrakaliumhexacyanoferratlösung (27 g im Liter) titriert. Die Titerstellung erfolgt mit einer Lösung von chemisch reinem Zink in Salzsäure unter Benutzung von Permanganat (21).

Die Schwefelbestimmung, die jedoch selten verlangt wird, wird genau so ausgeführt wie in Stahl und Eisen (s. S. 18). Der Unterschied besteht nur darin, daß statt Salzsäure Bromwasserstoffsäure zum Auflösen genommen wird. Üblich ist ein Gehalt von 0,05 % Schwefel.

Bemerkungen

(1) Grobe Späne lösen sich sehr schwer, weil die sich bildende Zinnsäure auf den Spänen zu fest haftet.

(2) Man dampft zur Trockne, um die Zinnsäure vollständig in die unlösliche Form überzuführen. Dadurch erreicht man auch, daß sich die Zinnsäure rasch und klar filtrieren läßt.

(3) Wenn sich die Lösung beim Filtrieren zu sehr abkühlt, kann sich leicht etwas Zinnsäure lösen.

(4) Da sich ein Metall theoretisch nicht quantitativ durch den elektrischen Strom abscheiden läßt, sondern die Abscheidung bei einer gewissen, wenn auch kleinen Metall-Ionen-Konzentration aufhört, darf niemals mit unnötig großem Elektrolytvolumen gearbeitet werden. Um dies aber ausführen zu können, muß man sich bemühen, beim Auswaschen der Zinnsäure mit möglichst wenig Waschwasser auszukommen.

(5) Die Zinnsäure muß vorsichtig verascht werden, damit nicht durch die Filterkohle Reduktion zu Metall und durch die Verflüchtigung desselben Verluste entstehen können.

(6) Sollte die Lösung der Schwefel-Sodaschmelze nicht klar, sondern durch kolloidal gelöstes Eisen-Natriumsulfid grün gefärbt sein, so gibt man etwas festes Chlorammon hinzu, wodurch das Eisensulfid ausgeschieden und die überstehende Flüssigkeit klar gelb gefärbt wird.

(7) Statt Indigoblau kann man auch Methylorange als Indikator bei der Antimontitration verwenden. Man titriert dann bis zur vollständigen Entfärbung desselben. Gegen Ende der Titration ist es jedoch gut, nochmals einige Tropfen Methylorangelösung zuzugeben und nicht zu schnell zu titrieren, da die Entfärbung eine gewisse Zeit benötigt. Die Wirkungsweise der Indikatoren bei der Antimontitration beruht darauf, daß durch überschüssiges Bromat eine Oxydation derselben hervorgerufen wird.

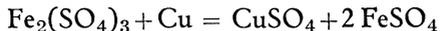
(8) Enthält der Elektrolyt neben Kupfer noch Nickel und Kobalt, so muß außer Salpetersäure Ammonnitrat zugegen sein, um das Mitfallen von Kobalt bzw. Nickel zu verhindern.

(9) Um festhaftende glatte Niederschläge zu erhalten, müssen die vorgeschriebenen Bedingungen genau eingehalten werden. Namentlich darf die Lösung nicht zu sauer sein, da sich sonst das Kupfer schwammig abscheidet und dann beim Waschen und Trocknen leicht abfällt. Freie Stickoxyde im Elektrolyt verhindern die Metallfällung. Sie

können durch Übersättigung mit pyridinfreiem Ammoniak und nachfolgendem Ansäuern mit stickoxydfreier Salpetersäure zerstört werden. Einfacher ist dies jedoch durch mehrfaches Zugeben von kleinen Mengen Hydrazinsulfat oder Harnstoff zu erreichen.

(10) Ist viel Blei zugegen, so wendet man als Anode ein Platin-drahtnetz, sog. Wölblingelektrode an und fällt zunächst in stark saurer Lösung (15 ccm Salpetersäure 1,4 auf 100 ccm Flüssigkeit) bei 60° und 2—2,2 Volt das Blei. Ist alles Blei ausgeschieden, so entfernt man ohne Stromunterbrechung die Anode, stumpft einen Teil der Salpetersäure mit Ammoniak ab und elektrolysiert nach Einsetzen einer frischen Elektrode das Kupfer. Arbeitet man bei viel Blei mit zu geringer Salpetersäurekonzentration, so kann sich das Blei leicht mit dem Kupfer abscheiden, was dann an der Färbung des letzteren erkenntlich ist. Bei Vorhandensein von Eisen bzw. Mangan über 5% scheiden sich dieselben mit dem Blei an der Anode ab. In diesem Fall löst man den Belag der Anode wieder ab und bestimmt das Blei durch Eindampfen mit Schwefelsäure, siehe Sondermessung.

(11) Von der Beendigung der Elektrolyse überzeugt man sich dadurch, daß man zum Elektrolyten Wasser hinzugibt. Die nun neu eintauchende Stelle der Kathode darf nach Ablauf von 10 Minuten keinen Kupferansatz zeigen. Enthält jedoch der Elektrolyt viel Eisen, so kann dieses die quantitative Kupferfällung verhindern, indem das Eisen anodisch zu Eisen(III)sulfat oxydiert wird. Dieses kann aber nach der Gleichung:



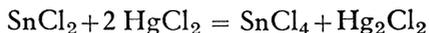
Kupfer wieder von der Elektrode ablösen.

(12) Um die Elektrode vom Kupfer zu befreien, gibt man sie in ein Gefäß mit verdünnter Salpetersäure. Den Bleisuperoxydniederschlag kann man sehr schnell ablösen, wenn man die Elektrode in eine mit Salpetersäure angesäuerte Natriumnitritlösung bringt.

(13) Durch zu starkes Glühen, namentlich vor dem Gebläse, kann leicht etwas Fe_2O_3 in Fe_3O_4 verwandelt werden, und man erhält dann zu niedrigen Eisengehalt.

(14) Geglühtes Aluminiumoxyd ist in Salzsäure allein nicht löslich.

(15) Quecksilber(III)chlorid wird hinzugegeben, um einen evtl. Überschuß von Zinn(II)chloridlösung unschädlich zu machen:



Bei richtiger Arbeitsweise ist nach dem Zusatz von Quecksilber(II)chlorid nur eine opalisierende Trübung, von ausgeschiedenem Quecksilber(I)chlorid (Kalomel) herrührend, wahrzunehmen.

Bei größerem Überschuß von Zinn(II)chlorid bildet sich ein weißer Niederschlag. War die reduzierte Eisenlösung vor der Zugabe von Quecksilber(II)chlorid noch heiß, so kann ein schwarzer Niederschlag von metallischem Quecksilber entstehen.

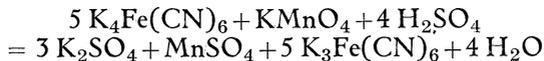
(16) Mit 10 ccm einer 1proz. Dimethylglyoximlösung kann man 0,025 g Nickel fällen. Tritt keine Fällung, sondern nur eine Rotfärbung ein, so ist zweiwertiges Eisen vorhanden.

(17) Man darf Nickeldimethylglyoxim nicht heiß filtrieren und heiß auswaschen, da die Löslichkeit desselben in 90—100 ° heißem (besonders spiritushaltigem) Wasser so bedeutend ist, daß dabei merklliche Fehler auftreten können.

(18) Bei der Fällung des Kupfers mit Schwefelwasserstoff in Anwesenheit von Zink ist zu beachten, daß das Kupfer in der Siedehitze gefällt und möglichst rasch filtriert werden muß, weil bei längerem Stehen der mit Schwefelwasserstoff gesättigten Flüssigkeit sehr leicht Zinksulfid ausgeschieden werden kann.

(19) Schwache opalisierende Trübung des Filtrates, die gewöhnlich erst nach dem Auswaschen auftritt, rührt von äußerst fein verteiltem (kolloidal gelöstem) Schwefel her, welcher durch den Luftsauerstoff aus Schwefelwasserstoff abgeschieden wurde.

(20) Wenn nicht genügend Säure vorhanden ist, bildet sich beim Titrieren nicht Mangan(II)salz, sondern es scheidet sich Braunstein aus, und dadurch wird der Endpunkt der Titration undeutlich:



(21) Als Fehlergrenzen bei Schiedsanalysen sind für Kupfer, Zink und Zinn je 0,3 %, für Blei und Antimon je 0,1 % zulässig.

Sondermessing

Die Bestimmung von Zinn erfolgt wie im Rotguß (1).

Auch Kupfer und Blei (2) wird genau so wie dort elektrolytisch abgeschieden, nur mit dem Unterschied, daß nach Beendigung der Elektrolyse das anodisch abgeschiedene manganhaltige Bleisuperoxyd mit Salpetersäure 1,2 und einigen Tropfen Wasserstoffsuperoxyd gelöst, mit dem Elektrat vereinigt, und das Blei durch Eindampfen mit Schwefelsäure bestimmt wird. Mangan, Eisen und Aluminium werden durch abwechselnden Zusatz kleiner Mengen Brom und Ammoniak gefällt, wobei genügend Ammonchlorid und nur wenig Ammoniak im Überschuß vorhanden sein darf. Man kocht auf, filtriert nach kurzem Stehenlassen die Hydrate ab und wäscht mit heißem Wasser gut aus und glüht im Porzellantiegel. Der Glührückstand wird in Salzsäure gelöst und die Fällung wiederholt, um eine gute

Trennung vom Nickel und Zink zu erreichen. Der nach dem Veraschen gewogene Rückstand besteht aus Eisen-, Aluminium- und Manganoxiden. Der Tiegelinhalt wird nach dem Wiegen in Salzsäure gelöst, auf 250 ccm aufgefüllt und in 100 ccm dieser Lösung das Eisen mit Cer(IV)sulfat bestimmt. In den anderen 100 ccm wird das Mangan nach Volhard-Wolf titriert. Der gefundene Eisen- und Mangangehalt wird mit 1,430 bzw. 1,3883 multipliziert, um die ausgewogenen Oxyde zu erhalten. Diese, von der Summe der drei Oxyde abgezogen, ergeben Aluminiumoxyd. Durch Multiplikation mit 52,91 erhält man den Gehalt an Aluminium. Im Filtrat der drei Oxyde bestimmt man, wie bei Rotguß bzw. Nickelbronze angegeben, Nickel und Zink.

Zur genaueren Bestimmung des Aluminiums werden in einer besonderen Einwaage nach Entfernung der Zinnsäure und des Kupfers das Eisen und Aluminium mit Ammoniak nach vorheriger Zugabe von Ammonchlorid ausgefällt. Die durch ein 11 cm qualitatives Filter abfiltrierten Hydroxyde werden in das Fällungsgefäß zurückgegeben und in verdünnter Salzsäure gelöst. Nach dem Abfiltrieren der Filterfasern wird unter Zusatz von Methylorange als Indikator mit Ammoniak bis zum Farbumschlag neutralisiert und wieder schwach angesäuert. Zur Lösung, welche etwa 250 ccm betragen soll, gibt man 6 ccm Salzsäure 1,12 und achtet beim Umschütteln darauf daß keine beim Neutralisieren entstandenen Hydroxydflocken an der Glaswandung haften bleiben. Jetzt gibt man 20 ccm Ammoniumphosphatlösung, 30 ccm Ammonthiosulfatlösung und 15 ccm Essigsäure hinzu und erhitzt zum Sieden. Die Lösung wird 30 Minuten unter Ersatz des verdampfenden Wassers im Kochen gehalten. Der Niederschlag wird durch ein 11-cm-Weißbandfilter abfiltriert und mit heißem Wasser gut ausgewaschen, geglüht und als Aluminiumphosphat gewogen. Die Auswaage mit 22,12 multipliziert ergibt Prozente Aluminium.

Da das Mangan selbst bei Zusatz von reichlich Brom nicht immer ganz quantitativ fällt, bestimmt man den genauen Mangangehalt in einer besonderen Einwaage, von 0,1 g, die man wie bei Eisen und Stahl, nach Smith titriert. Die Titerstellung der arsenigen Säure erfolgt mit Hilfe eines Sondermessings, dessen Mangangehalt nach Volhard bestimmt wurde.

Nickel (3) und Zink werden wie im Rotguß ermittelt.

B e m e r k u n g e n

(1) Falls beim Lösen in Salpetersäure ein schwarzer Rückstand bleibt, arbeitet man wie folgt:

10 g Späne werden in 30 ccm Salpetersäure 1,4 gelöst, die nitrosen Gase verkocht, mit 150 ccm Wasser verdünnt und aufgeköcht. Nach-

dem der Niederschlag abgesehen hat, wird er durch ein 11-cm-Weißbandfilter in einen 500-ccm-Meßkolben filtriert und gut ausgewaschen. Nach dem Erkalten wird bis zur Marke aufgefüllt und 50 ccm = 1 g zur Elektrolyse abgenommen. 250 ccm = 5 g werden in einem 400-ccm-Becherglas zur Bleibestimmung mit Schwefelsäure abgeraucht. Der in Salpetersäure unlösliche Rückstand wird, in das Auflösungsgefäß zurückgebracht, mit wenig Salzsäure 1,12 und Kaliumchlorat gelöst und gekocht, bis die Lösung keine schwarzen Teile mehr enthält. In die Lösung wird, ohne vorher die Filterfasern abzufiltrieren, Schwefelwasserstoff eingeleitet, um das Zinn als Sulfid zu fällen. Nach dem Absetzen des Niederschlages wird durch ein 11-cm-Weißbandfilter filtriert, das Filter mit Salpetersäure 1,2 gelöst, die Zinnsäure durch ein 11-cm-Blaubandfilter abfiltriert und in einem Porzellantiegel verascht. Die Auswaage mit 7,877 multipliziert, ergibt Prozentgehalt Zinn. Die Zinnsäure ist auf Silicium zu prüfen durch Überpinseln in einen Platintiegel und Abrauchen mit Flußsäure. Bei Anwesenheit von Silicium ist die Kieselsäure von der Gesamtauswaage Zinnsäure und Kieselsäure abzuziehen.

Im Filtrat vom Zinnsulfid wird der Schwefelwasserstoff verkocht und mit Bromwasser oxydiert, auf 500-ccm-Meßkolben aufgefüllt, durch ein qualitatives Filter filtriert und 50 ccm = 1 g zum Kupfer-
elektrolat gegeben. Die Eisen-Mangan- und Aluminiumfällung erfolgt dann wie üblich; ebenso wird Mangan nach Volhard bestimmt.

(2) Die Gegenwart von Mangan erkennt man bei der elektrolytischen Fällung des Kupfers an der Violettfärbung der Flüssigkeit bzw. an der Abscheidung von braunen Flocken von wasserhaltigem Mangansuperoxyd an der Anode.

(3) Bei Anwesenheit größerer Nickelmengen als 5% stört das Nickel bei der Manganbestimmung nach Volhard. Es wird dann wie folgt verfahren. Von der Nickellegierung werden 5 g in verdünnter Salpetersäure gelöst, die Lösung eingedampft, wieder mit wenig Salpetersäure und Wasser aufgenommen, die evtl. abgeschiedene Zinnsäure abfiltriert, mit Ammoniak übersättigt und abwechselnd kleine Mengen Bromwasser und Ammoniak zugegeben, bis alles Fällbare abgeschieden ist. Nach kurzem Stehen wird abfiltriert und mit ammoniakhaltigem Wasser ausgewaschen, der Niederschlag mit heißer Salzsäure vom Filter gelöst, das gebildete Chlor verkocht und die Fällung wiederholt. Die Oxyde werden verascht und gegläht, evtl. gewogen und dann in Salzsäure mit einigen Tropfen Flußsäure gelöst. Diese Lösung bringt man in einen 250-ccm-Meßkolben, füllt auf und entnimmt für die Eisentitration mit Cer(IV)sulfat 100 ccm = 2 g und ebenso 100 ccm = 2 g für die Titration des Mangans nach Volhard.

Phosphorbronze (1)

Die Bestimmung der einzelnen Bestandteile erfolgt wie im Rotguß, jedoch ist die Zinnsäure bei Phosphorbronzen gewöhnlich durch Phosphorsäure verunreinigt. Daher muß man die Zinnsäure noch mit Soda und Schwefel schmelzen und wie beim Rotguß beschrieben weiter behandeln.

Ebenso ist das elektrolytisch abgeschiedene Kupfer oft mit Phosphor verunreinigt und muß durch Umfällung von demselben befreit werden. Das geschieht am besten in einer Lösung, die 5% Ammonitrat und 2% Salpetersäure 1,4 enthält.

Phosphor bestimmt man in einer besonderen Einwaage von 4 g. Diese werden in etwa 25 ccm Salpetersäure 1,4 gelöst und mit wenigen Kubikzentimetern Salzsäure 1,19 zur Lösung der Zinnsäure versetzt. Hierauf gibt man Kaliumpermanganat im Überschuß hinzu und behandelt weiter wie bei der Phosphorbestimmung im Stahl.

Bemerkungen

(1) Die Bezeichnung „Phosphorbronze“ soll ausdrücken, daß es sich um eine Zinnbronze handelt, die mit Phosphor desoxydiert wurde. Der Phosphorgehalt ist gewöhnlich sehr gering, oft sogar läßt er sich auf chemisch-analytischem Wege kaum nachweisen.

Silberlot

1 g Späne werden im 200-ccm-Becherglas in 10 ccm Salpetersäure 1,4 gelöst, die Zinnsäure abfiltriert, gut gewaschen und verascht. Auswaage $\cdot 78,77 = \% \text{ Sn}$. Das Filtrat wird mit Salzsäure versetzt und gekocht, bis sich das Chlorsilber gut zusammenballt. Dieses filtriert man durch einen gewogenen Goochtiiegel und wiegt nach dem Trocknen. Auswaage $\cdot 75,26 = \% \text{ Ag}$. Das Filtrat vom Chlorsilber wird mit 10 ccm Schwefelsäure 1,4 versetzt und eingekocht, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen. Nach dem Abkühlen wird mit wenig Wasser verdünnt, aufgeköcht und etwa vorhandenes Bleisulfat abfiltriert. Das Bleisulfat wird im gewogenen Porzellantiiegel schwach geglüht, hierauf mit einigen Tropfen Salpetersäure 1,4 und 2–3 Tropfen Schwefelsäure 1,84 versetzt, auf der Heizplatte eingedampft und nach dem Abrauchen geglüht und wieder gewogen. Auswaage $\cdot 68,33 = \% \text{ Pb}$. Das Filtrat vom Bleisulfat wird schwach ammoniakalisch, dann schwach salzsauer gemacht. Nun setzt man 50 ccm Salzsäure 1,19 hinzu und fällt in der stark sauren Lösung mit Schwefelwasserstoff das Kupfer als Sulfid. Dieses wird filtriert, im Becherglas mit 10 bis 20 ccm rauchender Salpetersäure gelöst, bis das Filter zersetzt ist und nach dem Neutralisieren mit Ammoniak in salpetersaurer Lösung das Kupfer elektrolysiert. Nach beendeter Elektrolyse wird das ab-

geschiedene Kupfer vom Netz gelöst und die Elektrolyse wiederholt. Die Elektrate werden mit dem schwefelwasserstoffhaltigen Filtrat der Kupferfällung vereinigt mit Ammoniak abgestumpft (hierbei fällt schon Cadmiumsulfid aus) und in die schwach saure Lösung noch $\frac{1}{4}$ Stunde Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das Cadmiumsulfid läßt man warm absetzen, filtriert durch ein 11- oder 12,5-cm-Filter mit Filterfasern und wäscht gut mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus. Das Cadmiumsulfid wird mit Salpetersäure 1,2 vom Filter in ein gewogenes Porzellanschälchen gelöst, mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure versetzt, nach dem Abrauchen schwach geglüht und wieder gewogen. Auswaage $\cdot 53,92 = \% \text{ Cd}$. Das schwefelwasserstoffhaltige Filtrat wird ammoniakalisch gemacht. Das ausgefallene Eisen- und Zinksulfid läßt man 12 Stunden warm absetzen. Die beiden Sulfide werden filtriert, mit schwefelammonhaltigem Wasser gewaschen und im Porzellantiegel verascht. Das nun als Oxyd vorliegende Eisen und Zink wird in Salzsäure gelöst, das Eisen mit Ammoniak gefällt, filtriert und mit Cer(IV)-sulfat titriert. Im Filtrat vom Eisen wird in essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff das Zink gefällt, nach dem Absetzen filtriert, verascht und als Zinkoxyd gewogen. Auswaage $\cdot 80,34 = \% \text{ Zn}$.

Nickel

Im Handelsnickel sind folgende Verunreinigungen zu bestimmen: Silicium, Eisen, Zinn, Kupfer, Mangan, Arsen, Schwefel, Kohlenstoff und immer Kobalt.

Zur Bestimmung von Silicium, Eisen, Zinn, Kupfer, Mangan und Kobalt löst man 10 g Späne im 800-ccm-Becherglas mit 50 ccm Salpetersäure 1,4, dampft nach dem vollständigen Lösen zur Trockne, nimmt mit Salzsäure auf und dampft zur restlosen Vertreibung der Salpetersäure noch zweimal zur Trockne. Nachdem dies geschehen, nimmt man wieder mit Salzsäure auf, verdünnt mit etwa 100 ccm Wasser, kocht auf und filtriert die Kieselsäure durch ein 9-cm-Schwarzbandfilter. Der Niederschlag wird ausgewaschen, verascht und gewogen. Auswaage $\cdot 4,672 = \% \text{ Si}$.

In das Filtrat der Kieselsäure leitet man Schwefelwasserstoff ein und fällt Kupfer, Zinn und Arsen. Der Niederschlag wird durch ein 11-cm-Weißbandfilter filtriert, mit Wasser ausgewaschen, in 30 ccm Salpetersäure 1,2 gelöst und mit kochendem Wasser verdünnt. Die dadurch gebildete Zinnsäure wird mit den Filterfasern durch ein 11-cm-Blaubandfilter abfiltriert, verascht und gewogen. Auswaage $\cdot 7,877 = \% \text{ Sn}$.

Im Filtrat der Zinnsäure wird das *Kupfer* wie üblich durch Elektrolyse bestimmt (1).

Arsen wird in einer besonderen Einwaage bestimmt, indem man 10 g des Nickels in Salpetersäure löst, mit Schwefelsäure die Salpetersäure verjagt und zur Trockne dampft. Das Sulfat bringt man in einen 600-ccm-Erlenmeyerkolben und spült mit 50 ccm Salzsäure 1,12 nach, dann setzt man 50 g Eisen(II)chlorid und 75 ccm Salzsäure 1,19 hinzu und destilliert das Arsen als Arsen(III)chlorid ab. Das Destillat fängt man in einem mit 50 ccm Salzsäure 1,19 versehenen 600-ccm-Erlenmeyerkolben auf und unterbricht die Destillation, wenn etwa 75 ccm übergegangen sind. Man kann das Arsen(III)chlorid nun entweder wie beim Zinn mit $n/10$ Kaliumbromat titrieren, oder aber man kühlt das Destillat ab und macht mit festem Ammonkarbonat alkalisch. (Man verwendet Ammonkarbonat, um die mit Ammoniak auftretende Reaktionswärme zu vermeiden.) Hierauf macht man wieder schwach salzsauer und gibt so viel Natriumkarbonat hinzu, daß die Lösung deutlich alkalisch ist. Nun titriert man mit $n/10$ Jodlösung unter Verwendung von Stärke als Indikator. 1 ccm $n/10$ Jodlösung entspricht bei 10 g Einwaage 0,03745 % Arsen.

Das Filtrat von Kupfersulfid und Zinn wird durch Eindampfen und Zugabe einiger Tropfen Bromwasser vom Schwefelwasserstoff befreit, mit Ammoniak und Bromwasser Eisen und Mangan ausgefällt, durch ein 11-cm-Schwarzbandfilter abfiltriert und ausgewaschen. Um den Niederschlag frei von Nickel zu erhalten, wird er in heißer verdünnter Salzsäure gelöst und nochmals mit Ammoniak und Bromwasser gefällt. Der abfiltrierte und ausgewaschene Niederschlag wird im Porzellantiegel verascht, stark geglüht und Eisenoxyd und Mangan(II, III)oxyd zusammen ausgewogen. Der Rückstand dann mit Salzsäure 1,19 im Tiegel gelöst und Eisen und Cer(IV)sulfat bestimmt (siehe Rotgußuntersuchung). Die Eisenmenge auf Oxyd umgerechnet und von obiger Auswaage abgezogen, ergibt den Gehalt an Mangan(II, III)oxyd. Dieses $\cdot 7,203 =$ % Mn.

Im Filtrat von Eisen und Mangan kann man *Nickel* und *Kobalt* bestimmen, indem man das Filtrat auf 1000 ccm auffüllt, 100 ccm abnimmt und elektrolysiert, wie bei der Bestimmung von Nickel in Nickel-Kupferlegierung (s. S. 108) beschrieben.

Zur Bestimmung des Kobalts wird der Nickel- und Kobaltniederschlag von der Elektrode gelöst und das Kobalt, wie bei der Nickel-Kupferlegierung beschrieben, gefällt.

Man kann auch Kobalt in einer besonderen Einwaage feststellen, indem man 10 g in Salpetersäure löst, mit Zinkoxyd Eisen, Kupfer usw. ausfällt und auf 1000 ccm auffüllt. Vom Filtrat dampft man 200 ccm zur vollständigen Entfernung der Salpetersäure zweimal mit Salzsäure zur Trockne und bestimmt *Kobalt* mit α -Nitroso- β -naphthol wie in der Nickel-Kupferlegierung.

Schwefel: a) Gewichtsanalytisch. Man löst 10 g in 50 ccm schwefelsäurefreier Salpetersäure 1,4 (2), dampft zweimal mit je 100 ccm reiner Salzsäure zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Salzsäure und Wasser auf, filtriert die Kieselsäure ab, verdünnt auf 800 ccm und fällt siedend heiß mit 20 ccm heißer Bariumchloridlösung den Schwefel als Bariumsulfat, läßt in der Wärme 4 Stunden absetzen und filtriert dann durch ein 11-cm-Weißbandfilter und etwas Filterschleim, wäscht gut aus, verascht und wiegt. Auswaage $\cdot 1,373 = \% \text{ S}$.

b) Durch Verbrennen im Sauerstoffstrom. Diese Bestimmung wird genau so durchgeführt wie die Schwefelbestimmung im Stahl. Man erhält jedoch nur dann richtige Werte, wenn als Zuschlag metallisches Mangan verwendet und bei einer Temperatur von 1250° gearbeitet wird. Die Einwaage soll 0,5 g nicht überschreiten. Die vollständige Verbrennung dauert bei 1250° 6 Minuten.

Kohlenstoff: Die Bestimmung wird ähnlich wie die des Kohlenstoffs im Stahl durchgeführt, nur bringt man hinter das Schiffchen mit Nickelspänen ein zusammengerolltes Platindrahtnetz so ein, daß es gerade noch in der Glühzone liegt. Während der Verbrennung hält man die Temperatur 10–15 Minuten auf $1150\text{--}1200^\circ$ und läßt nach dem Ausschalten des Stromes den Sauerstoff noch etwa 10 Minuten den Ofen durchstreichen. Es ist dabei nicht nötig, zur Verbrennung nur feine Späne zu verwenden, denn selbst aus 1–2 mm starken Bohrspänen wird der Kohlenstoff in der angegebenen Zeit restlos herausgebrannt.

B e m e r k u n g e n

(1) Teilweise schlägt sich das Arsen mit dem Kupfer nieder, gewöhnlich aber erst, wenn 1% oder noch mehr Arsen vorhanden ist und die Elektrolyse zu lange fortgesetzt wird. Das Kupfer ist dann aber nicht hellrosa, sondern dunkel gefärbt und kann durch Umfällung in einer Lösung von 5% Ammoniumnitrat und 2% Salpetersäure 1,4 rein erhalten werden.

(2) Da die als chemisch rein bezeichneten Säuren meist geringe Mengen Schwefelsäure enthalten, ist es nötig, neben der eigentlichen Bestimmung eine Blindprobe mit den gleichen Säuremengen zu machen. Man darf dabei aber nicht bis zur Trockne eindampfen, weil sich sonst die Schwefelsäure verflüchtigt. Die in den Chemikalien gefundene Schwefelmenge ist dann von der im Nickel gefundenen abzuziehen.

Nickel-Kupferlegierung

(Konstantan, Monellmetall, Nickelin)

Bei Legierungen mit einem Nickelgehalt bis zu 5% kann man nach der Rotgußanalyse arbeiten. Der Kupferelektrolyt muß jedoch zur vollständigen Verhinderung der Nickelabscheidung 5% Ammon-

nitrat enthalten. Hat man Material mit höherem Nickelgehalt zu untersuchen, so nimmt man zur Nickelbestimmung vom Eisenfiltrat einen aliquoten Teil ab, so daß man ungefähr 2—5 % Nickel in Lösung hat. In Nickelbronzen mit einem Gehalt von über 20 % empfiehlt es sich, das Nickel elektrolytisch zu bestimmen (1). Zu diesem Zweck dampft man die von Zinn, Kupfer und Blei auf die übliche Art befreite Lösung zur Entfernung der Salpetersäure zur Trockne, nimmt mit Salzsäure auf und dampft zur vollständigen Vertreibung der Salpetersäure nochmals ein. Nimmt wieder mit Salzsäure auf, oxydiert das Eisen und Mangan durch Zusatz von etwas Bromwasser und macht ammoniakalisch, filtriert Eisen und Mangan ab und bestimmt dasselbe wie im Sondermessing (s. S. 102). Das Filtrat, welches durch Kochen vom Brom befreit ist, soll 25—30 % Ammoniak enthalten. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit gibt man noch 3—5 g Ammoniumsulfat hinzu, verdünnt auf etwa 120 ccm und elektrolysiert am besten mit 1 Amp. und 3—4 Volt. An der vollständigen Entfärbung läßt sich das Ende der Fällung ziemlich genau erkennen (2). Beschleunigt wird dieselbe, wenn man bei etwa 60° arbeitet (3). Zur Unterbrechung des Stromes hebt man das Netz allmählich aus dem Bad und spritzt gleichzeitig mit destilliertem Wasser vom oberen Rand herab, spült nochmals mit destilliertem Wasser, hierauf mit Alkohol und trocknet bei 110° im Trockenschrank. Man wiegt nun Nickel und Kobalt zusammen aus. Um den Niederschlag von der Elektrode zu lösen, kocht man dieselbe 15—30 Minuten (4) lang in Salpetersäure 1.2. In dieser Lösung kann man nun Kobalt mit α -Nitroso- β -naphthol fällen. Zu diesem Zweck dampft man zweimal mit Salzsäure ein, nimmt mit Salzsäure auf und gibt zu der Lösung, die auf 100 ccm etwa 20 ccm Salzsäure 1,19 enthält, in der Siedehitze 30 ccm einer 2proz. essigsauren α -Nitroso- β -naphthol-Lösung (5), läßt unter öfterem Umschütteln an einem warmen Ort mehrere Stunden absitzen, bis die überstehende Flüssigkeit vollständig klar geworden ist, filtriert durch ein Weißbandfilter, wäscht zunächst mit kalter, dann mit warmer 12proz. Salzsäure und hierauf mit reinem Wasser nickelfrei und verascht bei schwacher Rotglut in einem gewogenen Porzellantiegel mit aufgelegtem Deckel. Sobald die Entwicklung brennbarer Gase aufgehört hat, wird die gebildete Kohle durch starkes Glühen unter Luftzutritt vollständig verbrannt. Nach dem Erkalten wird der Tiegel zurückgewogen. Das Kobalt(II, III)oxyd mit 0,7343 multipliziert, ergibt den Gehalt an Kobalt, welcher von der Nickel-Kobaltauswaage abgezogen werden muß, um den Nickelgehalt zu finden (6).

B e m e r k u n g e n

(1) Will man größere Nickelmengen als Glyoxim fällen, so muß man, um die lösende Wirkung des Alkohols auf das Nickeldimethyl-

glyoxim auszuschalten, die berechnete Menge Reagens durch Kochen mit nur 20—30 Teilen Alkohol lösen und vorsichtig zur Nickellösung zugeben. Man kann bei größeren Nickelmengen dann $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{5}$ der gemessenen Lösung verwenden. Ein Glühen des Nickelniederschlags empfiehlt sich aber bei größeren Niederschlägen nicht, sondern es ist dann besser, dieselben durch einen gewogenen Goodtiegel abzusaugen und bei 110—115° bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank zu trocknen. Statt Goodtiegel mit eingelegter Filtrierpapierscheibe kann man auch die von Schott und Gen. gelieferten Glasfiltertiegel Form 1 G 3/5—7 verwenden. Der Niederschlag wird als Nicketdimethylglyoxim ($C_8H_{14}N_4O_4Ni$) ausgewogen.

$$\frac{\text{Auswaage} \cdot 20,32}{\text{Einwaage}} = \% Ni$$

(2) Ehe man jedoch den Strom unterbricht, kann man durch Zugabe von Dimethylglyoxim zu 1 ccm des Elektrolyten prüfen, ob die Fällung beendet ist.

(3) Die Elektrolyse darf nicht zu lange fortgesetzt werden, weil sonst die Anode angegriffen wird und die Kathode durch das abgeschiedene Platin immer schwerer wird. Namentlich dann, wenn das verwendete Ammoniak nicht pyridinfrei war, werden an der Anode kleine Mengen Platin gelöst und mit feinst verteiltem Kohlenstoff an der Kathode niedergeschlagen. Um dies zu vermeiden, kann man dem Elektrolyt geringe Mengen Hydrazinsulfat oder Hydroxylaminsulfat zusetzen.

(4) Kocht man zu kurze Zeit, so ist noch nicht alles Nickel abgelöst und die Elektrode läuft beim Ausglühen an. Ist die Lösung trübe, oder zeigt die Kathode einen feinen Überzug, so ist das ein Zeichen, daß von der Anode Teile in Lösung gegangen sind.

(5) Beim Arbeiten mit α -Nitroso- β -naphthol ist wegen der ätzenden Wirkung desselben und seiner Verbrennungsgase Vorsicht geboten.

(6) Bei größeren Mengen Kobalt muß jedoch, da das Kobalt(II, III)oxyd oft etwas Kobalt(II)oxyd einschließt, der Tiegelinhalt in Kobaltsulfat übergeführt werden und dasselbe dann elektrolytisch wie Nickel bestimmt werden.

Nickel-Kupfer-Zink-Legierung

(Argentan, Alpaka)

Der Analysengang ist derselbe wie bei der Nickel-Kupferlegierung, jedoch muß vor der Nicketelektrolyse das Zink entfernt werden. Man verfährt dann so, daß man die vom Kupfer, Blei, Eisen und Mangan

befreite Lösung mit Schwefelsäure unter Benutzung von Methylorange als Indikator genau neutralisiert, dann 0,5 ccm verdünnte Schwefelsäure zusetzt und 1—2 Stunden Schwefelwasserstoff einleitet. Ist der Niederschlag nicht rein weiß, so wird er in verdünnter heißer Schwefelsäure gelöst, nochmals wie oben gefällt und das Zinksulfid wie im Rotguß weiter behandelt. Im Filtrat von Zinksulfid wird durch Kochen der Schwefelwasserstoff vertrieben und nachdem man ammoniakalisch gemacht hat, das Nickel elektrolysiert.

Zink

Als Verunreinigungen kommen vor Zinn, Kupfer, Eisen, Blei und Cadmium.

Von der Probe löst man 10 g im 800-ccm-Becherglas mit 50 ccm Salpetersäure 1,4, verdünnt nach dem vollständigen Lösen, kocht auf, läßt etwa 1 Stunde an warmem Ort absetzen und filtriert durch ein 11-cm-Blaubandfilter die Zinnsäure ab. Der gut mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird verascht und geglüht.

$$\text{Auswaage} \cdot 7,877 = \% \text{ Sn}$$

Das Filtrat der Zinnsäure gießt man unter Umrühren in etwa 300—400 ccm Ammoniak, wobei das sich zunächst ausscheidende Zink wieder in Lösung geht. Dann gibt man so lange ganz verdünntes Schwefelammon hinzu, bis alles Kupfer, Blei, Eisen und Cadmium als Sulfid gefällt ist und der neuentstehende Niederschlag von ausgeschiedenem Zinksulfid rein weiß aussieht. Man erhitzt die Flüssigkeit vorsichtig auf etwa 80°, läßt den Niederschlag absetzen und filtriert durch ein 11-cm-Weißbandfilter mit etwas Filterschleim. Im Eiltrat darf nach Zusatz von Schwefelammon nur eine rein weiße Fällung von Zinksulfid entstehen. Der Niederschlag, der Blei, Kupfer, Cadmium und Eisen enthält, wird auf dem Filter mit heißer verdünnter Salzsäure behandelt. Dadurch gehen Blei, Cadmium und Eisen in Lösung, während Kupfer ungelöst zurückbleibt. Dasselbe kann dann verascht und als Kupferoxyd gewogen werden.

$$\text{Auswaage} \cdot 7,989 = \% \text{ Cu.}$$

Die salzsaure Lösung dampft man, zur Abscheidung des Bleis, mit Schwefelsäure bis zum Abrauchen ein. Man läßt erkalten, nimmt mit Wasser auf und filtriert das Bleisulfat durch ein 11-cm-Weißbandfilter ab, wäscht mit 0,7 % ammoniumsulfathaltigem heißem Wasser gut aus, löst den Bleisulfatniederschlag in Ammonacetatlösung und wiederholt die Fällung. Das nun erhaltene Bleisulfat wird wieder durch ein Weißbandfilter abfiltriert, mit ammoniumsulfathaltigem Wasser ausgewaschen und vorsichtig verascht. Nach dem Veraschen

befeuchtet man den Tiegelinhalt mit einigen Tropfen Salpetersäure 1,4 und Schwefelsäure 1,84, raucht vorsichtig ab und wiegt aus.

$$\text{Auswaage} \cdot 6,833 = \% \text{ Pb}$$

Das Fitrat neutralisiert man mit Ammoniak, gibt pro 100 ccm Flüssigkeit 10 ccm Salzsäure 1,12 hinzu und leitet längere Zeit in der Kälte Schwefelwasserstoff ein. Das zinkfreie Cadmiumsulfid filtriert man durch ein 11-cm-Weißbandfilter und löst es mit wenigen Kubikzentimetern Salpetersäure 1,2. Diese Lösung dampft man in einem gewogenen Porzellantiegel mit einigen Tropfen Schwefelsäure 1,84 ab, verjagt die freie Säure, glüht den Rückstand schwach und wägt als Cadmiumsulfat.

$$\text{Auswaage} \cdot 5,392 = \% \text{ Cd}$$

Aus dem Filtrat des Cadmiumsulfids verjagt man durch Kochen den Schwefelwasserstoff, oxydiert mit einigen Tropfen Brom und fällt das *Eisen* durch Zusatz von Ammoniak. Man filtriert, verascht und arbeitet weiter wie bei Rotguß angegeben.

Bei stark verunreinigtem Zink kann man auch wie folgt verfahren: 10 g Metall werden in etwa 40 ccm Salpetersäure 1,4 gelöst. Nach dem vollständigen Lösen mit kochendem Wasser versetzt, aufgekocht und etwa 1 Stunde absetzen lassen und die *Zinnsäure* wie üblich bestimmt. Im Filtrat wird *Blei* als Sulfat bestimmt. Im Bleifiltrat wird durch Zusatz von Ammoniak Eisen gefällt. Im Eisenfiltrat evtl. Nickel durch Zusatz von Dimethylglyoxim. In der von Eisen und Nickel befreiten Lösung verkocht man den Alkohol, macht wie oben beschrieben salzsauer, leitet Schwefelwasserstoff ein und fällt Kupfer und Cadmium. Diese Sulfide bringt man auf ein Filter und übergießt mit heißer verdünnter Salzsäure, wodurch *Cadmium* in Lösung geht und wie oben durch Eindampfen im Tiegel bestimmt werden kann. *Kupfer* bleibt als Sulfid auf dem Filter zurück und wird verascht.

Zinn

Die Verunreinigungen können sein, Blei, Kupfer, Wismut, Eisen, Antimon und Arsen.

Zur Bestimmung derselben löst man 10 g des feingeschnittenen Metalls im 800-ccm-Becherglas mit 60 ccm Salzsäure 1,19 unter Zusatz von Kaliumchlorat. Sobald alles gelöst ist, versetzt man die Lösung, welche gelb sein muß, mit 30 g fester Weinsäure, kühlt ab und macht unter ständiger Kühlung mit Kalilauge alkalisch. Hierauf gibt man 40 ccm Natriumsulfidlösung hinzu, kocht auf und läßt den Niederschlag absetzen. Nach einiger Zeit filtriert man durch ein 11-cm-Weißbandfilter, wäscht gut aus, löst den Niederschlag in Salpetersäure 1,2 und behandelt weiter, wie beim Weißmetall beschrieben.

Das evtl. vorhandene Wismut scheidet sich bei der Kupferelektrolyse mit demselben ab. Um es zu bestimmen, löst man nach der Auswaage das Kupfer und Wismut mit einigen Kubikzentimetern Salpetersäure 1,4 von der Elektrode, verdünnt mit etwa 100 ccm Wasser und läßt dann so lange eine verdünnte Sodalösung zufließen, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. Die Flüssigkeit rührt man öfter um und läßt 1—2 Stunden absitzen. Das gesamte Wismut nebst etwas Kupfer befindet sich im Niederschlag. Derselbe wird durch ein 11-cm-Schwarzbandfilter abfiltriert und nach dem Auswaschen mit einigen Kubikzentimetern warmer Salzsäure 1,12 vom Filter gelöst. Nachdem man die Hauptmenge der freien Säure vertrieben hat, fällt man das Wismut durch Verdünnen der Lösung mit etwa 1000 ccm Wasser als Wismutoxychlorid. Nach 24stündigem Absitzen filtriert man durch ein 9-cm-Schwarzbandfilter, verascht vorsichtig und wiegt als Wismutoxyd. Die Auswaage mit 8,970 multipliziert ergibt Prozente *Wismut*, die von der Kupfer-Wismut-Auswaage abzuziehen sind.

Zur Antimonbestimmung werden 10 g Material mit 100 ccm Salzsäure bis zum Aufhören der Wasserstoffentwicklung erhitzt. Aus der etwas verdünnten Lösung wird das Antimon und Kupfer durch Zugabe von etwa 6—10 g Eisenpulver (*Ferrum reductum*) ausgefällt und durch einen Wattebausch, der mit etwas Eisenpulver bestreut ist, abfiltriert. Nachdem man gut ausgewaschen hat, bringt man den Niederschlag samt Wattebausch in ein 800-ccm-Becherglas, löst in wenig Salzsäure 1,19 und etwas Kaliumchlorat und leitet heiß Schwefelwasserstoff ein. Nach 10 Minuten langem Einleiten verdünnt man mit 400 ccm Wasser und leitet weitere 20 Minuten ein. Der Niederschlag wird dann sofort durch ein 11-cm-Weißbandfilter mit etwas Filterschleim filtriert und mit heißem Wasser gut ausgewaschen. Das Antimonsulfid kann nun entweder mit Natriumsulfid in Lösung gebracht werden zur elektrolytischen Bestimmung, oder aber man löst den Niederschlag mit Salzsäure 1,19 vom Filter, verkocht den Schwefelwasserstoff und titriert das Antimon nach Zusatz von Methylorange mit $\frac{n}{10}$ Kaliumbromat wie im Weißmetall.

Zur Arsenbestimmung kann man den bei der Arsenbestimmung in Stahl und Eisen gebräuchlichen Apparat benutzen. Die Untersuchung wird wie folgt ausgeführt: Man bringt 5 g Material mit 50 ccm kalt gesättigter Eisen(III)chloridlösung in den Destillierkolben, läßt nach 5 Minuten aus dem Trichter 100 ccm Salzsäure 1,19 hinzufließen, worauf man erhitzt. Hat man etwa 100 ccm abdestilliert, gibt man durch den Aufsatz ein Gemisch von 60 ccm Salzsäure 1,19 und 40 ccm Wasser hinzu und destilliert nochmals 100 ccm ab. Das Destillat, welches man in einem 500-ccm-Erlenmeyerkolben aufgefangen hat, wird auf 60—70° erwärmt und nach Zusatz von Methyl-

orange mit $^{n/10}$ Kaliumbromat titriert. 1 ccm $^{n/10}$ Kaliumbromatlösung entspricht bei 1 g Einwaage 0,3745 % Arsen.

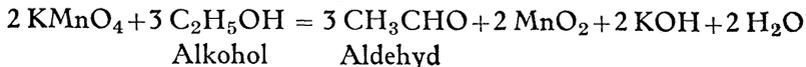
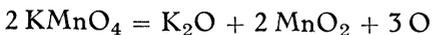
Man kann die Bestimmung von Kupfer, Blei, Wismut und Eisen auch dadurch vornehmen, daß man 10 g des Zinns in Bromwasserstoff 1 : 10 löst, die Lösung eindampft und den Rückstand wiederholt mit Brom-Bromwasserstoff zur Trockne dampft. Durch diese Operation wird Zinn, Arsen und Antimon verflüchtigt, während die obigen Metalle zurückbleiben, die dann wie üblich getrennt werden können.

Bestimmung von Chrom in Metall-Legierungen

1—2 g Späne löst man direkt in einem 500-ccm-Meßkolben mit 25 ccm Salzsäure 1,19, oxydiert nach dem Lösen mit etwa 1 g Kaliumchlorat (nicht mit Salpetersäure), verkocht das Chlor, engt stark ein, verdünnt mit etwas heißem Wasser und macht mit einer konz. Sodalösung alkalisch. Hierauf versetzt man die Lösung mit festem Kaliumpermanganat, bis ein Überschuß vorhanden ist und erhitzt unter Hindurchleiten von Luft (um Stoßen zu vermeiden) zum Sieden. Man kocht $\frac{1}{2}$ Stunde und reduziert dann den Permanganatüberschuß mit 5—10 ccm Alkohol 1 : 1, kocht bis der Geruch des entstandenen Aldehyds verschwunden ist, kühlt ab und füllt bis zur Marke auf. Nachdem man die Probe gut umgeschüttelt hat, filtriert man durch ein Faltenfilter, wobei man die ersten Anteile des Filtrats verwirft (denn durch das Filter wird die erste hindurchgehende Chromatlösung reduziert) und entnimmt einen aliquoten Teil. Diesen versetzt man mit 1—2 g jodatfreiem Jodkali, gibt etwa 20—30 ccm verdünnte Salzsäure hinzu und titriert mit Natriumthiosulfat, dessen Titer mit chemisch reinem Kaliumbichromat gestellt ist. (Vergleiche dazu das bei Ferrochrom Gesagte.)

Bemerkungen

In alkalischer Lösung geht die Reduktion des Kaliumpermanganates nur bis zum Mangansuperoxyd.



Dritter Teil

Betriebsstoffe

Untersuchung säurelöslicher Schlacken, Erze und Kesselsteine

Glühverlust (1): 2,5 g der feingeriebenen und bei 105° 2 Stunden getrockneten Probe werden bis zur Gewichtskonstanz auf dem Brenner geglüht. Die eintretende Gewichtsabnahme ist der Glühverlust.

Zur Gesamtanalyse werden 2,5 g in einem 400-ccm-Becherglas mit etwas Bromwasser (zur Oxydation des Sulfidschwefels) aufgeschlämmt und mit etwa 30—40 ccm Salzsäure 1,19 gelöst. Nach Zusatz einiger Kubikzentimeter Salpetersäure 1,4 wird eingedampft und zur Abscheidung der Kieselsäure stark geröstet, am besten 1 Stunde im Trockenschrank bei 130°. Nach dem Erkalten wird mit Salzsäure 1,12 aufgenommen und die *Kieselsäure* durch 11-cm-Schwarzbandfilter mit Filterschleim abfiltriert, das Filtrat und das Waschwasser (2) zur restlosen Abscheidung der Kieselsäure nochmals eingedampft und geröstet. Die Filter werden zunächst mit salzsäurehaltigem und dann mit reinem Wasser gewaschen, im Platintiegel bis zur Verbrennung des Filters schwach und dann stark geglüht und gewogen, die Kieselsäure mit Flußsäure und Schwefelsäure (3) verjagt, der Tiegel nochmals geglüht und wieder gewogen. Die Differenz vor und nach dem Abrauchen mal 100, geteilt durch 2,5, sind Prozente Kieselsäure. Ein etwa im Tiegel zurückgebliebener Rest wird in Salzsäure gelöst und mit dem ersten Filtrat vereinigt. Ist im Tiegel ein in Säure unlöslicher Rückstand zurückgeblieben, so muß derselbe mit Kalium-Natrium-Carbonat aufgeschlossen und nach dem Lösen mit dem ersten Filtrat vereinigt werden. Die vereinigten Filtrate werden nun in einen 500 ccm fassenden Kolben hineingespült, gekühlt und bis zur Marke aufgefüllt, tüchtig geschüttelt und, wie weiter unten beschrieben, aliquote Teile für die einzelnen Bestimmungen abgenommen. Man prüft zunächst auf Phosphor, ist derselbe nicht vorhanden, so arbeitet man weiter wie folgt.

In 100 ccm werden mit Brom und Ammoniak in geringem Überschuß (4) im 600-ccm-Becherglas nach Zugabe von 10 g Ammonchlorid die Hydroxyde von Eisen, Aluminium evtl. Titan sowie das Mangan als Dioxid gefällt. Man kocht, bis fast kein freies Ammoniak mehr vorhanden ist, läßt absitzen und filtriert durch ein 12,5-cm-Schwarzbandfilter. Der abfiltrierte Niederschlag wird nach dem Glühen nochmals in Salzsäure gelöst und die Fällung mit Brom,

Ammonchlorid und kohlenstofffreiem Ammoniak wiederholt, wobei die Filtration möglichst rasch erfolgen muß. Nach gutem Auswaschen wird der Niederschlag im gewogenen Porzellantiegel bei mindestens 1200° (5) geglüht und gewogen. Der Tiegelinhalt



wird in einen 300-ccm-Erlenmeyerkolben gebracht und mit Salzsäure 1,19 gekocht, bis nur noch weiße Tonerdeflocken ungelöst sind (6). Jetzt wird möglichst tief abgedampft, das Eisen durch tropfenweise Zugabe von Zinn(II)chlorid reduziert und bei niedrigem Gehalt mit Cer(IV)sulfat, bei größerem nach Reinhardt titriert (siehe Gesamteisen) und in Fe_2O_3 umgerechnet, das man von der Gesamtauswaage abzieht. Mangan wird in einer besonderen Einwaage nach Volhard titriert (siehe weiter unten), in Mn_3O_4 umgerechnet und gleichfalls von der Gesamtauswaage abgezogen; die Differenz ergibt den Gehalt an Tonerde.

Die Filtrate der Eisentrennung werden in einem 800-ccm-Becherglas auf 400—500 ccm eingeengt, schwach essigsauer gemacht (7) und das Calcium kochend mit 200 ccm heißer Ammonoxalatlösung gefällt. Nach 2—4stündigem Stehen wird durch ein qualitatives 11-cm-Filter mit Filterschleim filtriert. Der *sehr gut* mit heißem Wasser gewaschene Niederschlag wird mit dem Filter in das Fällungsgefäß zurückgebracht, mit 3—400 ccm heißem Wasser und 25—30 ccm verdünnter Schwefelsäure übergossen und nach dem Lösen etwa 70° heiß mit Permanganatlösung titriert. Der Titer der Permanganatlösung für Calciumoxyd beträgt die Hälfte des Eisentiters.

Das Filtrat der Calciumfällung wird auf etwa 400 ccm eingedampft, nach dem Abkühlen mit 20 ccm Ammoniumphosphatlösung versetzt, dann unter Rühren erst sehr wenig und langsam Ammoniak zugesetzt, damit der erste Niederschlag kristallin ausfällt. Hierauf macht man ammoniakalisch und gibt $\frac{1}{7}$ Volumen konz. Ammoniak hinzu.

Diese Reihenfolge ist insbesondere bei hohem Gehalt an Magnesia wichtig, weil sonst der Niederschlag nicht kristallin, sondern amorph ausfällt. Zur leichteren Ausfällung reibt man mit einem mit Gummi versehenen Glasstabe an der Wandung des Becherglases, bis der Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat ausfällt (8). Nach 24stündigem Absetzen wird durch 11-cm-Weißbandfilter mit Filterschleim filtriert, mit Ammoniakwasser 1 : 3 ausgewaschen, im Muffelofen geglüht (9) und als Magnesiumpyrophosphat gewogen. Faktor zur Umrechnung auf MgO ist 36,23.

Bei Vorhandensein von Phosphor muß derselbe vor der Eisenfällung beseitigt (10) werden, dies geschieht wie folgt:

Nach der Abscheidung der Kieselsäure wird die Phosphorsäure in der schwach salpetersauer gemachten Lösung durch Zugabe von 40 ccm Ammonmolybdat gefällt. Man läßt den Niederschlag 3 Stunden absitzen und behandelt ihn wie Phosphor im Stahl. Der durch den Natronlaugeverbrauch ermittelte Phosphorgehalt wird mit dem Faktor 2,29 multipliziert und ergibt so den Gehalt an P_2O_5 .

Im Filtrat der Phosphorfällung wird Eisen, Aluminium und Calcium wie üblich gefällt, wobei jedoch zu beobachten ist, daß alle Fällungen wiederholt werden müssen, ferner muß in der Kälte und in starker Verdünnung gearbeitet werden, weil sich sonst Molybdänsäure ausscheidet.

Sollte der Phosphorgehalt sehr hoch sein, so daß er sich nicht mit Natronlauge titrieren läßt, löst man den Niederschlag mit 10proz. Ammoniak vom Filter in ein Becherglas. Der evtl. im Fällungsgefäß haften gebliebene Niederschlag wird ebenfalls mit Ammoniak gelöst und mit dem vom Filter gelösten vereinigt. Das Filter wird gut ausgewaschen und in der Lösung mit Magnesiamixtur Phosphor gefällt wie beim Phosphorkupfer beschrieben (s. S. 95).

Gesamteisen. 0,5—1 g Substanz werden im 400-ccm-Becherglas mit etwas Wasser angefeuchtet und in etwa 20 ccm Salzsäure 1,19 unter Zugabe von einigen Körnchen Kaliumchlorat gelöst, zur Vertreibung der Kieselsäure einige Tropfen Flußsäure zugesetzt und bis zur Sirupdicke eingedampft (11). Die eingeeengte Lösung wird nun mit wenig Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und tropfenweise (12) Zinn(II)chloridlösung bis zur völligen Entfärbung der gelben Eisenlösung zugesetzt. Die farblose Flüssigkeit wird abgekühlt und 25 ccm Quecksilber(II)chlorid zugesetzt (13).

Inzwischen hat man in einem 1000-ccm-Erlenmeyerkolben etwa 500 ccm Wasser und 40 ccm Mangansulfatlösung (14) mit einigen Tropfen $n/10$ Permanganatlösung schwach rot gefärbt.

Die reduzierte Eisenlösung wird in den Erlenmeyerkolben hineingespült und mit $n/10$ Permanganat bis schwach rot titriert.

$$\text{Berechnung: } \frac{\text{ccm } n/10 \text{ KMnO}_4\text{-Lösung} \cdot \text{Fe-Titer} \cdot 100}{\text{Einwaage}} = \% \text{ Fe}$$

Bestimmung des Eisen(II)oxydes. Man bringt 1—2 g der Schlacke sowie wenig Natriumhydrogenkarbonat in einen 750-ccm-Erlenmeyerkolben, welcher mit einem zweifach durchbohrten Gummistopfen verschlossen wird. In der einen Bohrung befindet sich ein Scheidetrichter. In die zweite Bohrung kommt ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr, welches in ein mit Wasser gefülltes Becherglas eintaucht. Man läßt aus dem Scheidetrichter etwa 30—50 ccm Salzsäure 1,19 zufließen, nachdem man vorher die Schlacke mit 20 ccm Wasser

aufgeschlämmt hat (16). Läßt zunächst ohne zu erwärmen stehen, später erhitzt man zum Kochen und dampft bis auf wenige Kubikzentimeter ein. Jetzt wird die Vorlage gegen ein mit konz. Natriumhydrogenkarbonatlösung gefülltes Becherglas ausgewechselt. Hierauf läßt man erkalten, wodurch etwas von der Natriumhydrogenkarbonatlösung eingesaugt wird. Durch die Berührung mit der überschüssigen Salzsäure wird sofort Kohlensäure entwickelt und die Sperrflüssigkeit zurückgedrängt. Dies wiederholt sich, bis der Kolben auf Raumtemperatur abgekühlt ist. Nun titriert man den Inhalt des Kolbens nach Zusatz von 300 ccm Wasser mit Permanganat unter Zusatz von 40 ccm Mangansulfat bis zur Rotfärbung.

Bestimmung des metallischen Eisens. 1–5 g feingepulverte Schlacke werden in einem Becherglas mit 10 ccm Kupfersulfatlösung versetzt und unter öfterem Durchrühren 12 Stunden stengelassen. Es scheidet sich eine dem metallischen Eisen äquivalente Menge Kupfer ab. Dieses sowie der Schlackenrest wird durch ein 11 cm qualitatives Filter filtriert und mit heißem Wasser gut ausgewaschen. Das Filter bringt man in das Fällungsgefäß zurück und löst in rauchender Salpetersäure. Die Filterfasern und das Unlösliche werden abfiltriert, mit Ammoniak das Eisen ausgefällt und der Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wird auf etwa 170 ccm gebracht und das Kupfer, wie im Rotguß (S. 98), elektrolytisch bestimmt. 63,57 Teile Kupfer entsprechen 55,84 Teilen metallischem Eisen.

Bestimmung des Eisen(III)oxydes. Vom Gesamteisen wird das metallische Eisen abgezogen; ferner das als Oxydul vorliegende. Die übrigbleibende Eisenmenge wird mit dem Faktor 1,43 auf Eisen(III)-oxyd umgerechnet.

Mangan. 5 g werden in einen 500 ccm fassenden Philippsbecher mit etwas Wasser aufgeschlämmt, in 20–50 ccm Salzsäure 1,19 gelöst. Nach vollständigem Lösen oxydiert man mit Salpetersäure 1,4 und dampft, wenn nach weiterem Zusatz von Salpetersäure die Lösung nicht mehr aufbraust, den größten Teil der Säure (bis zur Sirupkonsistenz) ab. Hierauf wird mit Wasser verdünnt, in einen 1000-ccm-Meßkolben gespült, mit aufgeschlämmtem Zinkoxyd (17) versetzt, bis die Lösung gerinnt und die darüber stehende Flüssigkeit farblos erscheint, zur Marke aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. Durch ein Faltenfilter filtriert man in einen trockenen Kolben, nimmt entsprechend dem Mangangehalt 100 bzw. 200 ccm ab, versetzt diese in einen 1000-ccm-Erlenmeyerkolben mit etwas aufgeschlämmtem Zinkoxyd und titriert heiß mit Permanganat wie im Stahl. Die gefundene Manganmenge muß bei Steinen und Aschen mit dem Faktor 1,3882 auf Mn_3O_4 , bei Schlacken und Erzen mit dem Faktor 1,291 auf MnO umgerechnet werden.

Schwefel (18). Vom Kieselsäurefiltrat der Gesamtanalyse werden 100 ccm = 0,5 g abgenommen, im 600-ccm-Becherglas auf 300 ccm verdünnt. Die überschüssige Salzsäure mit Ammoniak abgestumpft und in der kochenden Lösung mit 20 ccm Bariumchloridlösung der Schwefel gefällt. Nach achtstündigem Absetzen wird durch ein 11-cm-Weißbandfilter mit etwas Filterschleim filtriert, mit salzsäurehaltigem und dann mit reinem Wasser nachgewaschen, im Porzellantiegel verascht und als Bariumsulfat gewogen.

Der Umrechnungsfaktor für Bariumsulfat auf Schwefel ist 13,73.

Phosphor. Vom Kieselsäurefiltrat der Gesamtanalyse werden 100 ccm = 0,5 g abgenommen, mit Ammoniak versetzt und das ausgefällte Eisenhydroxyd-Phosphat mit Salpetersäure gelöst (ein zu großer Überschuß von Salpetersäure ist zu vermeiden) und Phosphor mit Ammonmolybdat nach der Methode „Phosphor im Stahl“ bestimmt.

Bemerkungen

(1) Die Gewichtsabnahme beim Glühverlust kann herrühren von der Vertreibung des chemisch gebundenen Wassers, des Kristallwassers und der Kohlensäure der Carbonate. Andererseits tritt beim Vorhandensein von metallischem Eisen bzw. von Eisen und Mangan in zweiwertiger Form eine Oxydation in Fe_2O_3 bzw. Mn_3O_4 ein, womit naturgemäß eine Gewichtszunahme verbunden ist.

(2) Da Kieselsäure in Salzsäure und Wasser besonders bei Gegenwart von Alkalien merklich löslich ist, muß bei Kieselsäuregehalten über 10 % das Waschwasser unbedingt nochmals eingedampft werden, das Filtrat jedoch in allen Fällen. In der Praxis kann man sich manchmal mit einmaliger Röstung der Kieselsäure begnügen und den Rest derselben durch Abrauchen der Tonerde-Eisenoxydwaage mit Flußsäure ermitteln.

(3) Um größere Mengen Kieselsäure vollständig wasserfrei zu bekommen, muß man bei mindestens 1000° glühen, siehe Bemerkung 4 beim Ferrosilicium. Die Schwefelsäure ist zum vollständigen Abrauchen der Kieselsäure nötig, siehe Bemerkung 7 der Siliciumbestimmung im Stahl.

(4) Bei der Trennung von Tonerde und Magnesium darf kein zu großer Ammoniaküberschuß vorhanden sein, weil sonst Magnesium mit der Tonerde ausfällt. Bei zu großem Überschuß an Ammoniak muß man beträchtliche Mengen von Ammonsalzen zugeben.

(5) Bei einer Glühtemperatur unter 1200° ist das Aluminiumoxyd noch hygroskopisch und ergibt fehlerhafte Befunde bis zu 10 % des gefundenen Wertes.

(6) Man kann das Lösen des Tonerde-Eisenoxydrückstandes stark beschleunigen, wenn man einige Tropfen Flußsäure zugibt.

(7) Da sich bei der Fällung des Calciums in ammoniakalischer Lösung auf der Flüssigkeit leicht ein Calciumcarbonathütchen bilden kann, fällt man, um bei der nachfolgenden Titration nicht zu wenig Calcium zu finden, vorteilhafter in essigsaurer Lösung.

(8) Wenn das Magnesiumammoniumphosphat nicht kristallinisch, sondern amorph ausgefallen ist, man also im Zweifel sein kann, ob der Niederschlag nicht noch mit Aluminiumphosphat durchsetzt ist, kann man ihn nach dem Auswägen in Salzsäure lösen, und nachdem die Lösung essigsauer gemacht ist, das Aluminium als Phosphat durch erneute Zugabe von Natriumphosphat ausfällen, filtrieren, glühen und wiegen. Diese Auswaage muß dann von der Magnesiumammoniumphosphatauswaage abgezogen werden.

Man muß auch darauf achten, daß das Mangan vor der Magnesiumfällung restlos ausgefällt ist, weil sonst das Mangan ebenfalls in weißer kristallinischer Form als Pyrophosphat fällt.

(9) Damit das Magnesiumpyrophosphat schneller weiß wird, befeuchtet man es vor dem Veraschen mit einigen Tropfen konz. Salpetersäure und trocknet vorsichtig auf der Platte. Nach dem Glühen grau aussehendes Magnesiumpyrophosphat versetzt man mit einigen Tropfen rauchender Salpetersäure, trocknet vorsichtig und glüht nochmals.

(10) Bei Anwesenheit von Phosphor fällt beim Zusatz von Ammoniak Eisenphosphat, unter Umständen auch Calcium- und Magnesiumphosphat aus, wodurch naturgemäß falsche Analysenergebnisse erhalten werden.

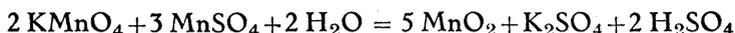
(11) Zeigte sich bei der Lösung in Salzsäure ein gefärbter Rückstand, so wird dieser abfiltriert, im Platintiegel verascht und mit Kaliumhydrogensulfat aufgeschlossen. Wenn die Schmelze ruhig fließt, läßt man sie erkalten, löst in heißem Wasser und säuert mit Salzsäure an. In dieser Lösung wird mit Ammoniak das Eisen gefällt, aufgekocht, filtriert, mit heißem Wasser gewaschen, der gut ausgewaschene Niederschlag mit Salzsäure gelöst und mit der ursprünglichen Lösung vereinigt.

(12) Ein zu großer Überschuß von Zinn(II)chlorid ist zu vermeiden, er darf nur so groß sein, daß das unlösliche Quecksilber(II)-chlorid sich in Form eines fadenziehenden perlmutterähnlichen Niederschlages ausscheidet.

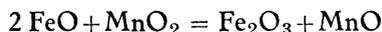
(13) Die Wirkung des Quecksilber(II)chloridzusatzes ist unter Bemerkung (15) beim Rotguß beschrieben.

(14) Die Wirkungsweise der phosphorsäurehaltigen Mangansulfatlösung, auch Reinhardtsche Schutzlösung genannt, besteht darin, daß das Permanganat verhindert wird, auf die freie Salzsäure oxydierend zu wirken, wodurch Chlor entstehen würde, was dann einen größeren Permanganatverbrauch zur Folge hätte. Ist

aber Mangan(II)salz vorhanden, so wird kein Chlor entwickelt. Die Erklärung hierfür ist die folgende: Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Mangan(II)salz bildet sich nach der Gleichung



zunächst MnO_2 . Dieses oxydiert dann das Eisen(II)oxyd zu Eisen(III)oxyd:



da das Mangansuperoxyd mit dem Eisenoxyd schneller reagiert als mit der Salzsäure.

Die Wirkung des Mangan(II)salzes ist also eine doppelte. Es verhindert nicht nur das Auftreten von freiem Chlor, sondern es wirkt auch als Katalysator, indem das zunächst entstehende Mangansuperoxyd die Reaktion beschleunigt.

Die Phosphorsäure und die Schwefelsäure in der Reinhardt'schen Schutzlösung haben die Aufgabe, das gelbe Eisenchlorid in farbloses Eisensulfat bzw. Eisenphosphat überzuführen, wodurch der Umschlag besser zu erkennen ist.

(15) Da die reduzierende Einwirkung der Salzsäure auf das Permanganat nicht völlig verhindert werden kann, führt die permanganometrische Bestimmung des Eisens in salzsaurer Lösung nur dann zu genauen Resultaten, wenn der Eisentiter der Meßflüssigkeit auf empirischen Wege unter Anwendung von reinem Eisen oder Eisenoxyd als Titersubstanz ermittelt wurde.

(16) Man muß die Schlacke vor dem Zusatz von Salzsäure mit Wasser gut durchfeuchtet haben, weil sie sonst zusammenbackt und selbst durch langes Kochen nicht restlos in Lösung geht.

(17) Ein größerer Überschuß von Zinkoxyd ist zu vermeiden, da sonst die Resultate zu niedrig ausfallen.

(18) Ist Titan vorhanden, muß vor der Fällung mit Bariumchlorid das Titan mit Ammoniak abgeschieden sein. Der Grund hierfür ist, daß sich durch Hydrolyse des Titanchlorids sonst Metatitansäure mit ausscheidet. Dabei können die Werte nicht nur zu hoch, sondern auch zu niedrig ausfallen, weil die ausfallende zum Teil durchs Filter laufende Metatitansäure anscheinend als Schutzkolloid das Durchlaufen wechselnder Mengen Bariumsulfat verursacht.

Untersuchung von säurelöslichen Schlacken, Aschen und feuerfesten Steinmaterialien

Zunächst wird in einem geräumigen Platintiegel von 1 g der feinst gepulverten Probe (1) der Glühverlust bestimmt, wobei man den Tiegel über dem Bunsenbrenner unter öfterem Drehen richtig

durchglüht. Nach dem Erkalten wird ausgewogen und hierauf zum Aufschluß mit 10 g Natrium-Kaliumcarbonat vollständig gemischt. Auf die Mischung wird noch 2 g des Aufschlußmittels gegeben. Mit dem Bunsenbrenner erhitzt man auf schwache Rotglut, bis die erste stürmische Reaktion vorüber ist. Alsdann wird etwa 20 Minuten lang auf dem Gebläse bei heller Rotglut geglüht. Wenn die Schmelze klar und ruhig fließt, wird der heiße Tiegel bis zur Höhe des Schmelzflusses in eine 1000 ccm fassende Porzellanschale, in der sich 250 ccm kaltes Wasser befinden, gestellt. Der Schmelzkuchen läßt sich dann meist durch leichtes Drücken der Tiegelwandung fast vollständig entfernen (3). Die Lösung wird in einer Porzellanschale mit heißem Wasser in Lösung gebracht und bei aufgelegtem Uhrglas Salzsäure 1,19 im Überschuß hinzugegeben (4). Der Tiegel ebenfalls mit verdünnter Salzsäure von den noch anhaftenden Teilen der Schmelze befreit und dieselben mit der Hauptlösung vereinigt. Der Schaleninhalt wird zur Trockne verdampft und mindestens 1 Stunde bei 130° geröstet. Nach dem Erkalten wird mit 10 ccm Salzsäure 1,19 aufgenommen, mit etwa 50 ccm Wasser verdünnt, aufgeköcht und die Kieselsäure durch ein 11-cm-Schwarzbandfilter mit Filterschleim filtriert. Das Filtrat und Waschwasser (5) nochmals in der Porzellanschale eingedampft, geröstet und die letzten Spuren der Kieselsäure abfiltriert. Beide Filter werden im Aufschlußtiegel verascht, stark geglüht und nach dem Wiegen die Kieselsäure mit Flußsäure und Schwefelsäure (6) abgeraucht. Ein etwaiger, nach dem Abrauchen im Tiegel (7) zurückgebliebener Rückstand wird gelöst und mit den Filtraten der Kieselsäure vereinigt. Der Gewichtsunterschied vor und nach dem Abrauchen ist gleich der vorhandenen Kieselsäure.

Vor der Untersuchung des Filtrates der Kieselsäure muß das beim Aufschluß in Lösung gegangene Platin ausgefällt werden. Zu diesem Zweck wird die Lösung zum Sieden erhitzt und $\frac{1}{2}$ Stunde Schwefelwasserstoff eingeleitet. An einem warmen Ort läßt man absetzen und filtriert das Platinsulfid durch ein Weißbandfilter mit Filterschleim. Das Filter wird mit schwach salzsaurem schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gut ausgewaschen. Im Filtrat des Platinsulfides wird der Schwefelwasserstoff durch Kochen und Zugabe von Bromwasser zerstört. Die Weiterbehandlung der Lösung erfolgt dann wie bei säurelöslichen Schlacken, d. h. das Eisen, Aluminium, Titan und Mangan werden, wenn kein Phosphor vorhanden ist, gemeinsam ausgefällt.

Die gewogenen Oxyde werden in Salzsäure gelöst und in einen 250-ccm-Meßkolben aufgefüllt. Zur Eisenbestimmung werden 100 ccm = 0,4 g abgenommen und mit Permanganat nach Reinhardt titriert, wie es bei der Gesamteisenbestimmung in säurelöslichen

Schlacken beschrieben ist. Das gefundene Eisen durch Division mit 0,4 auf 1 g umgerechnet. Der Mangangehalt wird ebenfalls in 100 ccm Abnahme wie üblich nach Vollhard bestimmt. Die Aluminium- und Titanmenge findet man aus der Differenz der Auswaage abzüglich Eisen- und Mangan(II, III)oxyde. Meistenteils genügt es, Titandioxyd und Aluminiumoxyd zusammen anzugeben (8). Soll Titan jedoch besonders angegeben werden, so wird eine weitere Probe von 1 g mit Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht und der Rückstand nach schwachem Glühen mit Kaliumhydrogensulfat (9) aufgeschlossen. Die Schmelze mit Schwefelsäure in Lösung gebracht und das Titan kolorimetrisch wie in Aluminiumlegierungen bestimmt (siehe dort).

Im Filtrat von Eisen, Aluminium und Mangan wird Calcium in essigsaurer Lösung durch Fällen mit Ammonoxalat ermittelt. Bei Gegenwart von Phosphor muß derselbe vor der Fällung von Eisen beseitigt werden, man arbeitet dabei nach dem unter säurelöslichen Schlacken beschriebenen Verfahren.

Zur *Alkalienbestimmung* werden 1 g der Substanz mit der gleichen Menge Ammonchlorid in der Achatreibschale gut verrieben, wobei man allmählich 6 g Calciumcarbonat (10) zusetzt. Hierauf bringt man die Mischung verlustlos in einen Platintiegel (11). Den halbbedeckten Tiegel stellt man in eine entsprechend gelochte Asbestplatte derart, daß sein oberer Teil etwas über 1 cm herausragt. Die Asbestplatte stellt man etwas geneigt auf und beginnt die Erhitzung des Tiegels vorsichtig vom oberen Rande aus (12) mit kleiner Flamme. Sobald der Ammoniakgeruch verschwunden ist, was in der Regel in 15 Minuten der Fall ist, erhitzt man etwa 45 Minuten lang mit der vollen Flamme eines Teclubrenners. Durch Abschrecken des glühenden Tiegels in einer Porzellanschale, welche 100 ccm Wasser enthält, läßt sich der zusammengesinterte Kuchen größtenteils entfernen. Den Rest laugt man mit warmem Wasser aus und spült mit Hilfe eines Gummiwischers in die Porzellanschale zur Hauptmenge. Wenn der Kuchen vollständig zerfallen ist, was man durch Drücken mit einem Glasstab beschleunigen kann, läßt man warm absitzen und gießt die klare Flüssigkeit durch ein qualitatives 12,5-cm-Filter. Man wäscht den Schaleninhalt viermal durch Dekantieren, bringt ihn auf das Filter und wäscht gründlich mit heißem Wasser (13).

Zur Abscheidung des Calciums wird das Filtrat auf etwa 40 ccm eingedampft und mit 5 ccm konz. Ammoniak versetzt, Ammoncarbonatlösung bis zur vollständigen Ausfällung des Calciums gegeben und der entstandene Niederschlag durch ein 12,5 cm qualitatives Filter abfiltriert. Um ihn frei von Alkalien zu erhalten, löst man ihn mit möglichst wenig Salzsäure (14) quantitativ vom Filter und wiederholt die Fällung mit Ammoniak und Ammoncarbonat

und wäscht gut mit heißem Wasser aus. Das vereinigte Filtrat wird zur Trockne eingedampft, und durch vorsichtiges Erhitzen mit bewegter Flamme werden die Ammonsalze verjagt. Den erkalteten Rückstand löst man in möglichst wenig Wasser und fällt die letzten Spuren von Calcium mit Ammoniak und Ammonoxalat. Man läßt 4 Stunden absitzen und filtriert durch ein 11 cm qualitatives Filter in eine gewogene Platinschale, wobei man gut auswaschen muß. Der Eindampf-Rückstand wird zweimal mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure abgeraucht, stark geglüht und nach dem Erkalten im Exsikkator gewogen. Die Auswaage ergibt die Summe der Alkalisulfate. Durch Auflösen in Wasser und durch Versetzen der salzsauer gemachten kochenden Lösung mit Bariumchlorid kann das Sulfat ausgefällt und bestimmt werden. Durch Abzug der gefundenen Menge von der Auswaage der Alkalisulfate erhält man den Gehalt an Kalium- und Natriumoxyd. Meistenteils genügt es jedoch, aus der gefundenen Menge der Sulfate mit dem Faktor 43,64 auf Procente Natriumoxyd umzurechnen.

B e m e r k u n g e n

(1) Durchgang durch das Sieb DIN 1171, Gewebe Nr. 70, d. h. 4900 Maschen pro Quadratcentimeter (die Gewebe-Nr. bei DIN-Sieben zum Quadrat erhoben, ergibt die Maschenzahl pro Quadratcentimeter).

(2) Der Kieselsäuregehalt des Natrium-Kaliumcarbonats muß festgestellt werden.

(3) Sollte dies nicht der Fall sein, erhitzt man den Tiegel nochmals bis zum Schmelzen des Kuchenrandes und schreckt wieder auf die gleiche Art ab.

(4) Man darf mit dem Salzsäurezusatz nicht zu lange warten, da stark alkalische Lösungen die Glasur der Schale angreifen können, wodurch größere Fehler entstehen.

(5) Bei hoch-kieselsäurehaltigem Material (etwa 10%) muß das Washwasser nochmals eingedampft werden.

(6) Siehe Bemerkung 2 bei säurelöslichen Schlacken.

(7) Zeigt sich nach dem Abrauchen und Glühen eine braunschwarze Färbung des Tiegelinners, so beweist das, daß sich die Tiegelwand oberflächlich mit einem Teil des Eisengehaltes der Probe legiert hat. Hierbei können größere Mengen Eisen gebunden werden. Besonders leicht geschieht dies, wenn der Aufschluß in reduzierender Atmosphäre vorgenommen wird. Durch Kochen des Tiegels in Salzsäure kann die Platin-Eisenlegierung nicht gelöst werden. Man muß vielmehr durch Glühen zunächst eine Oxydation, die sich durch Braunfärbung der Innenwandung kennzeichnet, herbeiführen, und kann dann durch Schmelzen mit Kaliumhydrogensulfat das Eisen in

Lösung bringen. Man erkennt erst nach dem Glühen des Aufschlußtiegels, ob Eisen legiert ist oder nicht.

(8) Der Titandioxydgehalt übersteigt in feuerfesten Stoffen kaum 1—2%, und da Titandioxyd die gleichen Eigenschaften besitzt wie Tonerde, also auf die Eigenschaften der Steine unwesentlich ist, erscheint die Zusammenfassung des Titandioxyds mit Tonerde als handelsübliche Tonerde voll berechtigt.

(9) Wenn der Bisulfataufschluß nicht vollständig sein sollte bzw. durch Hydrolyse des Titansulfates beim Lösen der Schmelze eine Trübung der Flüssigkeit eintreten sollte, so verwendet man entwässerten Borax als Aufschlußmittel, wodurch nicht nur schnelles und vollständiges Aufschließen, sondern auch gutes Lösen des Aufschlusses in Schwefelsäure erreicht wird.

(10) Das Ammonchlorid und Calciumcarbonat muß alkalifrei sein, gegebenenfalls bestimmt man den Alkaligehalt in einem Blindversuch und bringt denselben in Abzug.

(11) Um nichts von der Mischung zu verlieren, bedient man sich schwarzen Glanzpapiers. Die Schale, das Pistill und das Papier werden mit 2 g Calciumcarbonat nachgespült.

(12) Bei zu starker Erhitzung entweichen die Ammoniakdämpfe zu schnell und es können sich hierdurch im Tiegel Hohlräume bilden, die wärmeisolierend wirken.

(13) Um zu prüfen, ob der Aufschluß vollständig ist, löst man den Filterinhalt, der nicht weiter verarbeitet wird, in verdünnter Salzsäure, hierbei darf kein Rückstand bleiben, sonst muß der Aufschluß verworfen werden.

(14) Ein unnötiger Überschuß von Salzsäure vermehrt die Ammonsalze und erschwert das Eindampfen und Verjagen derselben.

Gebrannter Kalk, Dolomit und Magnesit

Glühverlust: 2,5 g der feingepulverten Probe werden bis zur Gewichtskonstanz geblüht (1). Die Glühdauer beträgt meistens 1½ Stunden.

Kieselsäure: Der Glührückstand wird in ein 400-ccm-Becherglas gegeben und mit 40 ccm Salzsäure 1,19 (2) in Lösung gebracht, zur Abscheidung der Kieselsäure eingedampft und geröstet, wie in säurelöslichen Schlacken.

Ein bei der Kieselsäurebestimmung entstandener Rückstand muß mit Natrium-Kaliumcarbonat aufgeschlossen und zum Filtrat gegeben werden.

Eisenoxyd und Tonerde werden im Filtrat der Kieselsäure nach Zugabe von viel Ammonchlorid mit wenig Ammoniak (3) ausgefällt.

Die Ausfällung im gleichen Becherglas sofort wiederholt. Nach dem Aufkochen läßt man den Niederschlag absetzen und filtriert durch ein 11-cm-Schwarzbandfilter. Der Niederschlag wird vom Filter gelöst und die Fällung wiederholt. Die weitere Bestimmung von Eisen- und Aluminiumoxyd erfolgt wie in säurelöslichen Schlacken.

Zur Calciumoxydbestimmung wird das Eisen- und Aluminiumfiltrat auf 500 ccm aufgefüllt und bei Kalk und Dolomit 100 ccm = 0,5 g entnommen. Bei Magnesit verwendet man 200 ccm = 1 g. Die Bestimmung erfolgt wie in Schlacken.

Magnesium wird bei Kalk und Dolomit im Calciumfiltrat bestimmt. Bei Magnesit füllt man das Calciumfiltrat auf 1000 ccm auf und entnimmt 400 ccm = 0,2 g und fällt das Magnesium wie in Schlacken.

Den Sulfatgehalt ermittelt man jeweils aus 200 ccm = 1 g Abnahme.

Der Kohlensäuregehalt wird in der Apparatur nach Richter¹ bestimmt. Dieselbe besteht aus einem 250-ccm-Weithalskolben mit Normalschliffaufsatz. Der kugelige Aufsatz hat 2 Einschmelzungen: Das Einleitungsrohr mit dem Eimerchenhalter und dem Tubus, der durch einen fest einzupressenden Gummistopfen mit einem Glasstab verschlossen ist. In den Tubus wieder eingeschmolzen ist das Gasableitungsrohr. Ein normales Glaseimerchen zur Aufnahme der Probesubstanz wird auf den am Einleitungsrohr angeschmolzenen, schräg nach unten geneigten Vollglasnippel gehängt und durch Auflegen der Glasöse des Glasstabes am Abgleiten verhindert. Das Absorptionsgefäß ist ein 300-ccm-Erlenmeyerkolben.

Arbeitsweise: Zu Beginn des Versuches ist der Dreivegehahn geschlossen. Man entfernt den Rundkolben vom Aufsatz, hängt das Eimerchen mit der Probesubstanz ein, füllt den Rundkolben (ohne den Schliff zu benetzen) mit 50 ccm Schwefelsäure (1 : 10) und schließt ihn wieder mit der Spiralfeder an. Der Erlenmeyerkolben wird mit genau 30 ccm einer etwa $\frac{1}{5}$ -Bariumhydroxydlösung gefüllt und bis zum Gebrauch mit einem Gummistopfen verschlossen gehalten. Mit einem kleinen Mikrobrenner erhitzt man die Säure zum Sieden. Man läßt so lange Sieden, bis der am Gasaustrittsrohr austretende Wasserdampf die völlige Verdrängung der Luft anzeigt. Von dem verschlossenen Erlenmeyerkolben entfernt man dann den Gummistopfen und schließt ihn sofort an das Gasaustrittsrohr an. Dann schiebt man den Mikrobrenner beiseite, wartet einige Sekunden und klinkt das Eimerchen aus. Die augenblicklich in der siedend heißen Säure einsetzende Vergasung ist bei leicht löslichen Carbona-

¹ Z. analyt. Chemie Bd. 119 (1941) Heft 3 u. 4.

ten in wenigen Sekunden beendet. Man schiebt den Brenner wieder unter den Kolben und erhitzt bis zur Erreichung der Druckspitze im Druckmesser oder so lange, bis der Hals des Absorptionskolbens eben heiß wird. Der Absorptionskolben wird ständig etwas bewegt, um die Bildung eines Bariumcarbonatfilmes auf der Lösung zu vermeiden, der die schnelle Absorption verzögert. Ist die Druckspitze erreicht, so zieht man den Brenner wieder weg und läßt etwa 1 Minute lang abkühlen. Dieser Vorgang ist so lange zu wiederholen, bis die Zersetzung quantitativ ist. Nach Beendigung der Zersetzung wiederholt man noch 2 Siedeintervalle und läßt dann den Kolben abkühlen, bis Unterdruck in der Apparatur herrscht. Jetzt öffnet man den Dreiwegehahn zur Tubusflasche hin und läßt kaltes Wasser in den Apparat saugen. Die gleichzeitig eintretende Abkühlung des Kolbens erzeugt ein starkes Vakuum, das den Kolben fast ganz mit Wasser füllt und so die etwa zurückgehaltenen Kohlendioxydmengen in das Absorptionsgefäß drückt. Unter öfterem Umschwenken des Erlenmeyerkolbens wartet man noch etwa 2 Minuten, entfernt den Erlenmeyerkolben und titriert sofort unter Zusatz von Bromthymolpurpur (4) als Indikator mit $n/_{10}$ -Salzsäure.

Zur einwandfreien Titration der Barytlauge kocht man vor den Versuchen die Erlenmeyerkolben mit dest. Wasser aus, gießt das Wasser weg und stellt sie verkehrt auf kalte Fliesen. Auf diese Art enthalten die Kolben lediglich die Kohlensäure des 300 ccm Luftvolumen, also etwa 1–2 mg.

Berechnung: Um eine quantitative Absorption der Kohlensäure zu erhalten, verwendet man eine $n/_{5}$ -Bariumhydroxydlösung. Zur Rücktitration verwendet man jedoch zur Erreichung einer größeren Genauigkeit $n/_{10}$ -Salzsäure. In der Ausrechnung gibt man die vorgelegte Barytlauge in $n/_{10}$ an.

Daraus folgt: 30 ccm $n/_{5}$ -Barytlauge gleich 60 ccm $n/_{10}$ -Barytlauge.

Beispiel: 30 ccm	= 60 ccm Ba (OH) ₂	vorgelegt
	<u>30 ccm HCl</u>	zurücktitriert
Diff.	= 30 ccm Ba (OH) ₂	verbraucht,

Der theoretische Titer der $n/_{10}$ -Lösung beträgt bei 1 ccm Verbrauch gleich 2,2 mg CO₂.

Das sind bei x g Einwaage: $\frac{2,2 \cdot 100}{1000 \cdot x} = \% \text{ CO}_2$.

Genauer stellt man den Titer empirisch mit Substanzen bekannten Kohlensäuregehaltes ein. Die Differenz zwischen beiden Titern ist gering und liegt innerhalb einer tragbaren Toleranz.

Bemerkungen

(1) Eine Trocknung von gebrannten Materialien kann nicht ausgeführt werden, da hierbei durch Kohlensäureanziehung falsche Werte erhalten werden können.

(2) Bei Magnesitsteinen dauert das Lösen oft längere Zeit, man darf jedoch dabei nicht kochen.

(3) Bei der Trennung von Aluminium und Magnesium darf kein zu großer Ammoniaküberschuß vorhanden sein, weil sonst Magnesium mit der Tonerde ausfällt. Je größer der Ammoniaküberschuß ist, desto größer muß die Ammonsalmenge sein.

(4) Es kann nur Bromthymolpurpur verwendet werden, weil nur dieser Indikator unempfindlich gegen nachfolgende Zersetzung von Bariumcarbonat mit Salzsäure ist und einen Umschlagswert von p_H 7 besitzt.

Quarzit und Silbersand

Diese Materialien, die fast aus reiner Kieselsäure bestehen, brauchen nicht aufgeschlossen zu werden. Es genügt, 1 g in der Platinschale bis zur Gewichtskonstanz zu glühen und mit Flußsäure (1) abzurauchen. Hierzu sind 1,5 ccm Schwefelsäure 1,4 und 10 ccm Flußsäure zu benutzen. Ein einmaliges Abrauchen genügt meistens nicht und wird daher noch einige Male mit 5 ccm Flußsäure und 5 ccm Schwefelsäure (2) wiederholt. Nachdem die Schwefelsäure durch vorsichtiges Glühen entfernt ist, glüht man über dem Gebläse und wiegt. Der Gewichtsverlust ist gleich der vorhandenen Kieselsäure.

Bemerkungen

(1) Die Flußsäure muß auf ihren Glührückstand geprüft und dieser gegebenenfalls berücksichtigt werden.

(2) Das Abrauchen muß zunächst auf mäßig warmer Platte vor sich gehen, damit die Schwefelsäure nicht verdampft. Denn bei Mangel an Schwefelsäure verflüchtigt sich das Titan als Fluorid und Aluminium und Eisen bleiben als Fluorid zurück, verflüchtigen sich aber dann beim Glühen ebenfalls. Der Zusatz von Schwefelsäure richtet sich demnach nach der Größe der Verunreinigungen.

Die Untersuchung fester Brennstoffe

A. Zusammensetzung. Die Untersuchung der festen Brennstoffe umfaßt die Bestimmung von: Wasser, Asche, Reinkohle, Verkokungsrückstand, flüchtige Bestandteile, Elementaranalyse, Stickstoff und Schwefel, sowie die Ermittlung des Heizwertes. In der Mehrzahl der Fälle genügt die Bestimmung von Wasser, Asche und Heizwert. Alle Untersuchungen werden mit der bis zur Staubfeinheit ge-

mahlenen Probe ausgeführt. Da beim Mahlen von Kohlen, welche grobe Feuchtigkeit besitzen (1), leicht Wasser verlorengelht, müssen solche Brennstoffe erst in den lufttrockenen Zustand gebracht werden.

Die *grobe bzw. Grubenfeuchtigkeit*¹ wird wie folgt ermittelt und gleichzeitig beseitigt. Möglichst die ganze zur Verfügung stehende Kohlenprobe wird auf Trockenblechen von 50×35 cm Grundfläche und 3 cm hohen Seitenwänden ausgewogen. Die Büchse, in welcher die Kohle angeliefert wurde, wird mit Deckel leer gewogen und sofort im Trockenschrank bei 105° getrocknet. Man läßt die Kohlen bei Zimmertemperatur flach ausgebreitet so lange stehen, bis die im Abstand von etwa 12 Stunden vorgenommenen Wägungen keine Gewichtsverminderung mehr ergeben. Der so festgestellte Gewichtsverlust der Büchse und der vorgetrockneten Kohle durch die Einwaage dividiert und mit 100 multipliziert, ergibt die grobe Feuchtigkeit in Prozenten.

Sämtliche Untersuchungsergebnisse einer derart lufttrocken gemachten Probe müssen nach dem später folgenden Beispiel auf Urprungskohle umgerechnet werden.

Zur Ausführung der weiteren Untersuchung muß zunächst die gesamte Kohle bis auf 1 mm Korngröße gemahlen werden. Aus der so erhaltenen Probe werden nach gutem Mischen 500 g entnommen und derart fein gemahlen, daß sie restlos durch ein Sieb von 900 Maschen auf 1 qcm gehen (Prüfsiebgewebe Nr. 30 DIN 1171). Nach nochmaligem Mischen werden 250 g in einer Glasflasche mit eingeschlifffem Stopfen aufbewahrt. Vor jedesmaliger Entnahme einer Einwaage muß die Flasche waagrecht gerollt werden.

*Wassergehalt*¹ der lufttrockenen Probe (hygroskopisches Wasser).

a) *Steinkohle und Steinkohlenkoks*. 1—2 g der Probe werden in ein flaches Trockengläschen mit eingeschlifffem Stopfen eingewogen und das offene Gefäß im Trockenschrank bei 105° C (2) 2 bis 2½ Stunden getrocknet. Hierauf läßt man das Gläschen mit lose aufgelegtem Deckel im Exsikkator erkalten. Vor der Wägung wird der Deckel dicht aufgesetzt. Der Gewichtsverlust durch die Einwaage dividiert und mit 100 multipliziert ergibt den Wassergehalt der lufttrockenen Probe.

b) *Braunkohle und Schwelkoks*. 50 g (3) werden in den Destillierkolben eingewogen und mit 100 ccm technischem wassergesättigten Xylol gut durchgeschüttelt. Man erhitzt zunächst langsam und dann schneller und setzt die Destillation so lange fort, bis das Xylol klar abfließt. Zur Erfassung evtl. im Kühlerrohr haftende Wasser-

¹ Siehe DIN DVM 3721.

tropfen wird kurz vor Beendigung der Destillation das Kühlwasser abgestellt und stufenweise abgelassen. Nach dem Abkühlen auf 20° wird das Volumen der vom Xylol scharf abgesetzten Wassermenge abgelassen (4). Im Untersuchungsbefund muß angegeben werden, ob die Wasserbestimmung nach dem Xylolverfahren oder im Trockenschrank erfolgte.

*Bestimmung der Asche*¹. 1 g der Probe wägt man in ein gewogenes Quarzschälchen ein. Dieses stellt man in einen kalten elektrisch heizbaren Muffelofen. Da bei zu rascher Erwärmung eine so heftige Gasentwicklung eintreten kann, daß die Probe zerstäubt wird, erwärmt man zunächst nur gelinde; erst nachdem die Kohle völlig vergast ist, steigert man die Temperatur auf 750° (5) und erhitzt bis keine schwarzen Teilchen mehr sichtbar sind (6). Nach dem Erkalten wird gewogen (7). Hierauf das Schälchen ausgepinselt und zurückgewogen. Gewicht der Asche · 100 = % Asche (8).

Reinkohle bzw. brennbare Substanz. Dieselbe wird erhalten, indem man Asche + Wasser von 100 abzieht. Bei Verbrennungsrückständen (Rostdurchfall oder Schlacke) ist der Gehalt an „Verbrennlichem“ gleich Glühverlust minus Feuchtigkeit.

*Verkokungsrückstand*². Hierzu verwendet man einen mattblanken (nicht polierten) Platintiegel (9), der einen Bodendurchmesser von 22 mm, einen oberen Durchmesser von 35 mm und eine Höhe von 40 mm besitzt. Der Tiegel wird mit einem dichtschießenden übergreifenden Deckel verschlossen, der in der Mitte ein Loch von 2 mm Durchmesser besitzt. Man wägt 1 g der Probe ein, stößt den Tiegel einige Male leicht auf eine harte Unterlage (10) und erhitzt mit einem Bunsenbrenner von 8 bis 10 mm Brennerrohrdurchmesser. Die Flamme ist dabei genau unter die Tiegelmittle zu bringen und durch Windschutz vor Zug zu schützen. Die Flamme, deren Höhe 180 mm betragen soll, muß den Tiegel allseitig bis oben umspülen und gut entleuchtet sein. Der Innenkegel darf den Tiegelboden, der sich 60 mm über dem Bunsenbrenner befinden muß, nicht berühren. Die Erhitzung wird abgebrochen, wenn die Öffnung des Deckels kein Flämmchen mehr zeigt. Nach dem Abkühlen des Tiegels im Exsikkator wägt man zurück (11). Auswaage mal 100 ergibt Prozente Koks-ausbeute.

Hat man mehrere Bestimmungen der flüchtigen Bestandteile durchzuführen, so arbeitet man rascher mit Hilfe der Quarztiegel-methode. Zu derselben gehören 6 Quarzglas-tiegel von 25 mm Durchmesser und einer Höhe von 45 mm. Jeder Tiegel besitzt einen dicht schließenden eingelassenen Deckel mit geschliffener Randaufgabe-

¹ Siehe DIN DVM 3721.

² Siehe DIN DVM 3725.

fläche. Die 6 Tiegel passen in ein Gestell aus hitzebeständigem Werkstoff. Zur Bestimmung werden wie üblich 1 g Kohle eingewogen, der Tiegel zur Einebnung der Kohle mehrere Male leicht aufgestoßen. Im auf 875° elektrisch aufgeheizten Muffelofen bringt man zunächst das leere Gestell auf Temperatur, nimmt dasselbe rasch heraus, setzt die Tiegel ein und stellt es in den Ofen zurück. Der Ofen, dessen Temperatur mit geeigneten Thermoelementen festgestellt wird, muß in spätestens 7 Minuten wieder 875° erreicht haben. Nach Erreichung dieser Temperatur läßt man die Tiegel noch genau 3 Minuten im Ofen. Dann wird das Gestell herausgenommen, die Quarztiegel zur schnelleren Abkühlung auf eine Eisenplatte gestellt und nach völligem Abkühlen, was etwa 30 Minuten dauert, zurückgewogen. Die Genauigkeit der Bestimmung ist dieselbe wie bei der Verwendung von Platintiegel auf dem Brenner.

Die Beschaffenheit des Koksens ist als pulvrig, gesintert oder gebacken (geschmolzen) anzugeben. Von zwei Bestimmungen nimmt man nicht das Mittel, sondern immer die kleinere Koksausbeute, weil man eher zu wenig als zu viel flüchtige Bestandteile austreibt. Der Unterschied bei Parallelproben soll bei backenden Steinkohlen und Anthraziten 0,5 % nicht überschreiten, bei den übrigen Brennstoffen kleiner als 1 % sein.

*Flüchtige Bestandteile*¹. Darunter versteht man den bei der Koksausbeute auftretenden Gewichtsverlust, abzüglich Wasser.

Elementaranalyse. a) Makroverfahren. (Bestimmung von Wasserstoff und Kohlenstoff.) Die Reinkohle der festen Brennstoffe besteht in der Hauptsache aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff. Alle Kohlen enthalten außerdem noch geringe Mengen von Stickstoff und Schwefel; bei letzterem unterscheidet man Gesamt- und verbrennlichen Schwefel. Zur Elementaranalyse kann nur der verbrennliche Schwefel herangezogen werden, da der unverbrennliche als Sulfat in der Asche gefunden wird.

Bei der Elementaranalyse werden Kohlenstoff und Wasserstoff im Elementaranalysenofen zu Kohlendioxyd bzw. Wasser verbrannt und in Natronkalk- bzw. Chlorcalciumröhrchen aufgefangen und gewogen.

Die Apparatur besteht aus folgenden Teilen:

I. Einer Sauerstoffbombe, welche mit einem Reduzierventil versehen ist, so daß es möglich ist, den zu entnehmenden Sauerstoff genau zu regulieren. Es ist jedoch nur bei schwer verbrennlichen Kohlen, z. B. Koks, erforderlich, im Sauerstoffstrom zu arbeiten. Alle anderen Brennstoffe verbrennen ebensgut mit Luft.

¹ Siehe DIN DVM 3725.

II. Einer Waschflasche mit 30proz. Kalilauge zur Absorption der im Sauerstoff bzw. der Luft enthaltenen Kohlensäure.

III. Einer Trockenflasche mit konz. Schwefelsäure.

IV. Einem größeren Chlorcalciumrohr.

V. Einem Verbrennungsrohr aus schwer schmelzbarem Glas oder aus Quarz. Dasselbe ist etwa 1100 mm lang und hat 15 mm lichte Weite. Es enthält beginnend von dem der Sauerstoffflasche zugekehrten Ende einen 40—50 cm langen freien Raum zur Aufnahme des Porzellanschiffchens mit der zu verbrennenden Substanz, eine Kupferspirale, dann eine 40 cm lange Schicht von Kupferoxyd in Drahtform, wiederum eine Kupferspirale, hierauf eine 10 cm lange Schicht erbsengroßer Bleichromatstücke und endlich wieder eine Kupferspirale. Hierauf folgt ein etwa 15 cm langer freier Raum. Statt der Kupferspiralen kann man auch einen Asbestpfropfen verwenden (12). Verschlössen wird das Rohr mit einem durchbohrten Gummistopfen, in den zweckmäßigerweise das Chlorcalciumröhrchen eingesetzt ist. Das Rohr kann durch zwei elektrisch geheizte Öfen oder besser durch eine größere Anzahl von Gasbrennern erhitzt werden.

VI. Einem zu $\frac{3}{4}$ mit Chlorcalcium und zu $\frac{1}{4}$ mit Phosphor-pentoxyd gefüllten U-Rohr zur Aufnahme des aus dem Wasserstoff der Probe entstehenden Wassers (13).

VII. Einem U-Rohr mit Natronkalk oder einem Kaliapparat.

VIII. Einem zweiten U-Rohr mit Natronkalk, welches zu $\frac{1}{4}$ mit Phosphor-pentoxyd gefüllt ist. (VII und VIII dienen zur Aufnahme der bei der Verbrennung entstehenden Kohlensäure. Das Phosphor-pentoxyd in dem zweiten Natronkalkröhrchen soll die bei der Absorption der Kohlensäure evtl. freiwerdende Feuchtigkeit zurückhalten.)

IX. Einer Waschflasche mit Wasser als Blasen-zähler (14).

Vor Beginn des Versuches werden die Apparate-teile durch Gummischläuche miteinander verbunden, wobei Glas an Glas stoßen soll. Das Verbrennungsrohr muß, während man Sauerstoff bzw. Luft hindurchleitet, bis zur vollständigen Trocknung erhitzt werden (15). Um die Anziehung von Feuchtigkeit zu verhindern, läßt man auch während des Erkaltens einen Luft- bzw. Sauerstoffstrom hindurchgehen. In der Zeit, in welcher der Teil des Ofens, der das Verbrennungsschiffchen aufnehmen soll, erkaltet, wägt man die Absorptionsgefäße. Hierbei ist darauf zu achten, daß dieselben vor dem Versuch mit demselben Gas gefüllt sind wie nachher. Nachdem man die U-Rohre gewogen hat, verbindet man dieselben in der angegebenen Reihenfolge und prüft durch Saugen auf Dichtigkeit der

Apparatur. Nun setzt man das Schiffchen mit 0,3 g der Brennstoffprobe in das Verbrennungsrohr ein (16). Hierbei kann das Kupferoxyd glühend sein, der Teil des Rohres jedoch, welcher das Schiffchen aufnimmt, muß kalt sein, weil sonst die Verbrennung zu schnell verläuft und die Gefahr besteht, daß sich Kohlenoxyd bildet. Jetzt beginnt man mit dem Durchleiten von Sauerstoff bzw. Luft mit einer Geschwindigkeit von 2—3 Blasen pro Sekunde. Sobald das Kupferoxyd Rotglut erreicht hat, beginnt man mit dem Erhitzen der Kohle. Die Verbrennung ist dabei so zu leiten, daß zu Anfang sehr vorsichtig erwärmt wird, um eine zu schnelle Entgasung zu vermeiden. Man steigert allmählich die Hitze, bis die Kohle ganz verbrannt ist und eine gleichmäßig gefärbte Asche im Schiffchen zurückbleibt. Sodann läßt man noch ungefähr 30 Minuten vergehen, worauf die gewogenen Teile abgenommen und zur Waage gebracht werden. Nachdem sie Zimmertemperatur angenommen haben, werden sie gewogen. Das Chlorcalciumrohr hat das aus dem Wasserstoff der Kohle entstandene Wasser und das hygroskopische Wasser derselben absorbiert. Die Auswaage durch 0,3 dividiert, ergibt die durch Verbrennen von 1 g des Brennstoffes entstandene Wassermenge. Will man den vorhandenen Wasserstoff aus der Auswaage berechnen, so muß man das hygroskopische Wasser von der auf 1 g Kohle berechneten Verbrennungswassermenge abziehen und erhält so das aus dem Wasserstoff gebildete Wasser. Aus diesem erhält man durch Multiplikation mit 11,19 bzw. durch Division mit 0,09 den Prozentgehalt an Wasserstoff.

Die Gewichtszunahme der Natronkalkröhrchen ergibt die aus dem Kohlenstoff entstandene Kohlensäure (17). Durch Multiplikation mit 27,29 und Division durch 0,3 erhält man den Prozentgehalt an Kohlenstoff. Dasselbe Ergebnis erhält man, wenn man bei 0,3 g Einwaage die Auswaage mit 1000 multipliziert und durch 11 dividiert.

Bei 0,3 g Einwaage ergeben sich also folgende Berechnungsformeln:

$$\left(\frac{\text{Gesamtarswaage an Wasser}}{0,3} - \text{hygroskopisches Wasser} \right) : 0,09 = \% \text{ H}$$

$$\frac{\text{Kohlensäureauswaage} \cdot 1000}{11} = \% \text{ C}$$

b) Halbmikroverfahren unter Benutzung des Reihlen-Weinbrenner-Automaten. Der ganze Apparat ist auf einer Schiene, ähnlich wie bei einer optischen Bank, montiert. Der wichtigste Teil des Ofens ist der bewegliche Vergasungsbrenner. Er befindet sich auf einem Wagen, der durch Gewichte nach dem eigentlichen Ofen gezogen wird. Die Geschwindigkeit wird hierbei mit einer Uhr geregelt, die

durch ein Klingelzeichen das Ende der Verbrennungen anzeigt. In der Regel wird so gearbeitet, daß die Bewegung des Brenners 25 Minuten dauert. Nach dem dann ertönenden Klingelzeichen läuft der Versuch in dieser Stellung des Brenners noch 15 Minuten weiter, um die Verbrennungserzeugnisse restlos in die Absorptionsgefäße überzuleiten. Der gesamte Versuch dauert demnach 40 Minuten.

Das Verbrennungsrohr, welches aus Supremaxglas besteht, wird folgendermaßen gefüllt: Zunächst wird eine 10 mm lange Kupferspirale eingeführt, welche in einem Dorn aus 0,8 mm dickem Kupferdraht endet. Derselbe ragt in den Schnabel des Verbrennungsrohres und schließt mit der Rohrspitze ab. Darauf folgt eine Schicht von 60 mm gekörntem Bleidioxyd für Mikroanalyse. Nach dem Einfüllen des Bleidioxydes wird das Rohr ausgewischt und dann eine 40 mm lange Schicht aus Asbest, Silberwolle und einer Kupferwendel eingebracht. Dies wird wiederum von dem eigentlichen Katalysator durch eine 5 mm lange Asbestschicht getrennt (1). Als Katalysator wird Vinosit B (2) verwendet, von dem zunächst nur eine 8 bis 10 mm hohe Schicht in das Rohr eingebracht und auf 240 mm verteilt wird. Das Rohr wird dann um 180° gegenüber seiner normalen Lage verdreht, in den Ofen eingeschoben und derselbe aufgeheizt. Nach 30 Minuten ist die Schicht am Glas festgesintert. Nach dem Abkühlen wird mit Vinosit aufgefüllt, 35 bis 40 mm Silberwolle und als Abschluß 10–15 mm Platinasbest eingeführt. Das Rohr wird nunmehr in der normalen Lage in den Ofen eingeführt und etwa 4 Stunden im Sauerstoffstrom aufgeheizt (3).

Zur Absorption des gebildeten Wassers benutzt man Magnesiumperchlorat. Die Kohlensäure wird an Natronasbest gebunden. Die Absorptionsgefäße (4) werden Glas auf Glas angeschlossen, dann das Verbrennungsschiffchen, in welches man 0,05 g Kohle eingewogen hat, eingeschoben und als Abschluß ein Glaskörper eingeführt, welcher mit Platindrahtwicklung (5) versehen ist. Damit keine Überhitzung des Bleidioxydes erfolgt, befindet sich der Rohrabschnitt, in welchem dasselbe liegt, in einer Dekalinbombe. Das Dekalin wird bis zum Sieden erhitzt, so daß die Temperatur 190° beträgt.

Nach Beendigung des Versuches darf der Sauerstoffstrom nicht sofort abgestellt werden, sondern muß noch einige Zeit weiterlaufen, damit sich das Vinosit wieder mit Sauerstoff sättigen kann.

Bemerkungen

(1) Die etwa 5 mm lange Asbestschicht verhindert eine Überhitzung des Bleidioxydes durch Wärmeleitung.

(2) Vinosit B besteht aus einem Gemisch der Oxyde von Kupfer, Blei, Mangan, Chrom und Silber. Es ist so wirksam, daß man damit etwa 100 Halbmikroverbrennungen durchführen kann. Nach dieser

Zeit bilden sich im Rohr feine Späne, die zu Fehlergebnissen führen. Um über die Zahl der Verbrennungen unterrichtet zu sein, macht man sich auf dem zu diesem Zweck am Ofen befestigten Kärtchen jedesmal einen Strich. Hält das Rohr weniger als 100 Verbrennungen aus, ist dies ein Zeichen dafür, daß der Ofen zu stark beheizt wurde.

(3) Das erstmalige Festsintern der Vinositschicht hat den Vorteil, daß nach der Fertigstellung des Rohres die Verbrennungsgase zwischen den beiden Schichten hindurch müssen. Bevor die Apparatur zu einer Elementaranalyse verwendet werden kann, müssen zunächst 50 mg einer Stickstoff enthaltenden Substanz, z. B. Acetanylid, zweimal bei angeschlossenen Absorptionsgefäßen verbrannt werden.

(4) Um Wägefehler durch unterschiedlichen Luftauftrieb auszuschalten, benutzt man ein zweites Paar Absorptionsgefäße als Gegengewicht. Diese enthalten statt Magnesiumperchlorat Kaliumperchlorat (Dichte 2,2) und an Stelle von Natronasbest Kaliumnitrat (Dichte 2,0). Diese Gegengewichte werden, damit sie gleichen Temperatur- und Feuchtigkeitsverhältnissen ausgesetzt werden, unmittelbar neben die Absorptionsgefäße gehängt.

Der unterschiedliche Luftauftrieb kommt dadurch zustande, daß das Volumen der Absorptionsgefäße ein vielfaches der Meßgewichte einnimmt. Beträgt der Volumenunterschied etwa 15 ccm, so bewirkt dies bei Zimmertemperatur einen Luftauftrieb von 17 mg. Erwärmt sich die Luft von 20° auf 23°, so vermindert sich ihre Dichte um 1 % und das Absorptionsgefäß wird scheinbar um 0,17 mg schwerer.

(5) Der Glaskörper mit der Platindrahtumwicklung muß den Rohrquerschnitt fast ausfüllen. Hierdurch wird an dieser Stelle die Strömungsgeschwindigkeit des Sauerstoffs so erhöht, daß die Substanz kaum zurücksублиmieren kann. Ist dies bei zu raschem Verbrennen doch der Fall, so bewirkt die Platinfläche ein sofortiges Verbrennen der zurückgestiegenen Substanz.

Sauerstoff kann nicht direkt bestimmt werden, man erhält ihn nach der Gleichung:

$$100 - (\% \text{ H} + \% \text{ C} + \% \text{ verbrennlichen Schwefel} + \% \text{ N} + \% \text{ Asche} + \% \text{ Wasser}) = \% \text{ Sauerstoff}$$

Die Bestimmung des Stickstoffes geschieht nach der Methode von „Kjeldahl“. Hierbei wird die organische Substanz durch längeres Erwärmen mit konz. Schwefelsäure vollständig zerstört und der Stickstoff in Ammonsulfat übergeführt. Durch Destillation mit Natronlauge wird das Ammonsulfat zerstört. Das entweichende Ammoniak wird in abgemessener Menge Schwefelsäure aufgefangen und kann titrimetrisch bestimmt werden. Die Ausführung gestaltet sich wie folgt: 1 g der Substanz wird in einen Kjeldahlkolben (ein birnen-

förmiges Gefäß aus Jenaerglas von 300 bis 400 ccm Inhalt), oder in Ermangelung eines solchen in einen 1000-ccm-Spritzflaschenkolben eingewogen. Man setzt 20 ccm reine konz. Schwefelsäure und als Kontaksubstanz entweder 2 bis 3 g Quecksilberoxyd oder einen großen Tropfen metallischen Quecksilbers, ferner zur Erhöhung des Siedepunktes der Schwefelsäure noch 10 g Kaliumsulfat hinzu. In schräger Stellung wird der Kolben auf dem Asbestdrahtnetz zunächst langsam erwärmt. Ist das anfänglich oft auftretende Schäumen vorüber, so wird stärker erhitzt, bis die Säure wieder wasserhell geworden ist. Dies ist gewöhnlich nach 2—3 Stunden der Fall (18). Nach dem Erkalten der Säure setzt man den Kjeldahlaufsatz auf, den man mit einem Kühler verbindet, der als Vorstoß ein Kugelrohr besitzt, das in einen Erlenmeyerkolben eintaucht.

Durch schnelle Zugabe von 150 ccm 30proz. Natronlauge, einiger Zinkkörnchen, sowie etwa 20 ccm Natriumsulfidlösung (19) in die kalte mit 200 ccm Wasser verdünnte Säure wird das Ammoniak aus dem Merkuriammonsulfat in Freiheit gesetzt. Durch Kochen wird es vollständig ausgetrieben und in dem Erlenmeyerkolben, in welchem sich 30 ccm $n/_{10}$ Schwefel- oder Salzsäure befinden, gebunden. Die überschüssige Säure wird durch Zurücktiteren mit $n/_{10}$ Natronlauge und Methylorange bestimmt. Vorgelegte Säuremenge minus Kubikzentimeter Natronlauge ergibt die an Ammoniak gebundene Säure. 1 ccm $n/_{10}$ Schwefel- bzw. Salzsäure = 0,0014008 g N.

$$\frac{\text{Berechnung: verbr. ccm } n/_{10} \text{ Säure} \cdot 0,14}{\text{Einwaage}} = \% \text{ N}$$

An Stelle von Quecksilber empfiehlt es sich 5—10 g Selenreaktionsgemisch nach Wieninger anzuwenden. Bei Benutzung desselben entfällt naturgemäß der Zusatz von Natriumsulfid bei der Destillation.

Zur *Bestimmung des Gesamtschwefels*¹ gibt es verschiedene Methoden. Die genaueste und daher auch bei Schiedsanalysen anzuwendende ist die nach Eschka. Hierbei wird die Probe mit der sog. Eschka-Mischung, die aus zwei Teilen Magnesiumoxyd und einem Teil wasserfreier Soda besteht, vollständig verbrannt (20). Man verfährt dabei wie folgt: 1 g der Probe, bei Kohlen mit mehr als 2% Schwefel 0,5 g, wird in einem Platin- oder Porzellantiegel mit der dreifachen Menge der Eschka-Mischung innig gemischt und mit 1 g des Gemisches bedeckt. Der schief liegende unbedeckte Tiegel wird nun langsam in der Weise erhitzt, daß nur der untere Teil ins Glühen kommt (21). Um die Verbrennung, welche je nach der Natur der zu untersuchenden Substanz $3/4$ bis $1\frac{1}{2}$ Stunden dauert, zu beschleunigen

¹ Siehe DIN DVM 3721.

gen, wird das Gemisch mittels eines Platindrahtes umgerührt. Die Kohle ist vollständig verbrannt, wenn beim Umrühren mit dem Platindraht kein Aufleuchten bzw. Aufglühen des Inhaltes mehr zu sehen ist und nach dem Erkalten die Masse rotbraun, wie die Asche der Kohle aussieht. Der Tiegel wird sodann, nachdem er noch nicht ganz kalt ist, in ein 800-ccm-Becherglas gegeben und mit 150 ccm heißem Wasser der Inhalt herausgelöst. Zur Oxydation evtl. gebildeter Sulfide gibt man Bromwasser bis zur schwachen Gelbfärbung oder 20 ccm 3proz. Wasserstoffsuperoxyd hinzu und kocht etwa 10 Minuten. Nun filtriert man durch ein 11 cm qualitatives Filter in ein 800-ccm-Becherglas. Alsdann wird mit Salzsäure bis zur schwach-sauren Reaktion versetzt, durch Kochen das überschüssige Brom bzw. Wasserstoffsuperoxyd verjagt und in der Siedehitze mit 20 ccm heißer Bariumchloridlösung gefällt. Nachdem man 4 Stunden hat absitzen lassen, wird das ausgeschiedene Bariumsulfat durch ein 11-ccm-Weißbandfilter mit Filterschleim filtriert, zunächst mit salzsäurehaltigem und dann mit reinem Wasser ausgewaschen, verascht, geglüht und gewogen.

Auswaage · 13,73 = % S

Einfacher und bedeutend rascher durchführbar ist die Schwefelbestimmung nach Seuthe². Hierbei wird der Brennstoff ähnlich wie der Stahl im Sauerstoffstrom verbrannt und die entstandene schweflige Säure titrimetrisch ermittelt. Als Verbrennungsofen verwendet man den zur Kohlenstoff- bzw. Schwefelbestimmung im Stahl benutzten. Um jedoch eine vorzeitige Kondensation des beim Verbrennen von jüngeren Steinkohlen und namentlich bei Braunkohlen in größeren Mengen entstehenden Wasserdampfes zu verhindern, wird ein etwa 8 cm langer Stein aus poröser feuerfester Masse in die Glühzone eingeführt (22). Zweckmäßigerweise benutzt man hierzu einen Schamottestein, welchen man gut auf den Rohrdurchmesser zurechtschleifen kann (23). Da man naturgemäß eine Kohlenprobe nicht sofort in die heißeste Zone des Rohres einführen kann, ohne daß teerartige Produkte flüchtig gehen und unverbrannt in die Vorlage gelangen, arbeitet man folgendermaßen. Der eine Gummistopfen besitzt zwei Bohrungen. Durch die eine Bohrung geht ein im Winkel gebogenes Glasrohr, das für die Sauerstoffzufuhr benutzt wird. Die zweite Bohrung trägt ein kurzes beiderseitig offenes Glasrohr, durch welches ein Quarz- oder Eisenstab hindurchgeführt wird, der gegen das Glasrohr mittels eines überzogenen Gummischlauches abgedichtet ist. Der Stab muß sich leicht in dem Gummi bewegen lassen, um mit seiner Hilfe das Schiffchen allmählich in die Glühzone zu schieben.

² A. f. E. 1937/38 Nr. 7 S. 343

Die Verbrennungsgase werden in 30 ccm 1proz. Wasserstoffsperoxydlösung eingeleitet. Als Absorptionsgefäß verwendet man das gleiche, wie es für die Schwefelbestimmung im Stahl benutzt wird. Dieses wird ohne Zwischenschaltung eines Schlauches direkt durch den Gummistopfen mit dem Verbrennungsrohr verbunden. Zur Verbrennung benötigt man eine Temperatur von 1200° , sobald diese erreicht ist, wird das Schiffchen mit 1 g der Brennstoffprobe in den kalten Teil des Rohres eingesetzt. Unter starkem Durchleiten von Sauerstoff schiebt man das Schiffchen mit Hilfe des Stabes in etwa 3 Minuten in den rotglühenden Teil des Rohres. Die einsetzende Verbrennung ist am Aufsteigen weißer Nebel in der Vorlage erkenntlich. Nach Beendigung der Verbrennung, welche am Verschwenden der weißen Nebel erkenntlich ist in der Regel in 8 Minuten, gibt man 2 Tropfen Methylrotlösung zur Wasserstoffsperoxydlösung hinzu und titriert unter weiterem Durchleiten von Sauerstoff mit $\frac{1}{20}$ Natronlauge bis zum Umschlag nach Gelb. Nach dem Erreichen des Farbumschlages unterbricht man die Sauerstoffzufuhr und wartet, bis die Flüssigkeit in das Einleitungsrohr zurückgestiegen ist. Tritt jetzt eine erneute Rotfärbung ein, was häufig der Fall ist, schaltet man die Sauerstoffzufuhr wieder ein und titriert von neuem.

Die verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{n}{20}$ Natronlauge mit 0,08 multipliziert, ergeben bei 1 g Einwaage den Prozentgehalt Schwefel.

Für feuerungstechnische Zwecke genügt es, in der Regel den *verbrennlichen Schwefel* anzugeben. In der Elementaranalyse muß der verbrennliche Schwefel angegeben werden (24), derselbe wird dadurch bestimmt, daß man in der Kalorimeterbombe 1 g Kohle verbrennt, ohne dabei die Temperatursteigerung zu notieren. In die Bombe hat man vor Ausführung des Versuches 5 ccm Wasser gegeben. Nach der Verbrennung leitet man den Sauerstoff durch eine Vorlage, die neutrale Wasserstoffsperoxydlösung enthält. Die Bombe sowie der Deckel werden mit Wasser abgespült, das mit der Flüssigkeit der Vorlage vereinigt wird. Die salzsauer gemachte Lösung wird filtriert und, nachdem sie 10 Minuten gekocht hat, die Schwefelsäure mit Chlorbarium wie oben ausgefällt.

Die Bestimmung des Pyrits in Kohlen. Die Methode ähnelt der Schwefelbestimmung im Stahl und Eisen nach dem Entwicklungsverfahren, denn der Schwefel wird als Schwefelwasserstoff in Freiheit gesetzt und nach der Bindung als Cadmiumsulfid mit Jodlösung titriert.

Zur Bestimmung werden 4 g Kohle in einen 750-ccm-Erlenmeyerkolben mit 20 g granuliertem Zink, 1 g Quecksilber(II)chlorid und 2 g Zinn(II)chlorid versetzt. Der Kolben wird mit einem Gummistopfen verschlossen, der drei Durchbohrungen besitzt. Die eine dient zur

Aufnahme eines Tropftrichters von 100 ccm Inhalt, die andere zur Durchführung eines Kohlensäurezuleitungsrohres und die dritte endlich zur Abführung des entstehenden Gasgemisches. Als Absorptionsgefäße werden drei Waschflaschen nach M u e n c k e benutzt. Die erste ist mit Wasser, die beiden anderen sind mit Cadmiumacetatlösung gefüllt. Durch den Tropftrichter gibt man 100 ccm Salzsäure 1,19 unter Druck in den Erlenmeyerkolben. Durch öfteres Umschütteln wird für restloses Freimachen des Schwefelwasserstoffes gesorgt. Läßt die Wasserstoffentwicklung nach, leitet man durch den Kolben einen mäßigen Strom von Kohlensäure und erwärmt auf einer kleinen Heizplatte auf etwa 70°.

Nach 15—20 Minuten wird der Kohlensäurestrom abgestellt, die 2. Waschflasche entfernt und rasch durch die 3. ersetzt. In den Entwicklungskolben gibt man nochmals 5 g Zink und durch den Tropftrichter 50 ccm Salzsäure 1,19. Nachdem die neuerdings einsetzende Wasserstoffentwicklung nachgelassen hat, leitet man wiederum Kohlensäure durch das System, bis der Sulfidniederschlag nicht mehr zunimmt. Die Inhalte der beiden Waschflaschen werden vereinigt und nach Vorlage von $\frac{n}{10}$ -Jodlösung mit der zugehörigen Thiosulfatlösung zurücktitriert bzw. man verwendet die gleiche Jodlösung wie für die Schwefelbestimmung im Stahl.

B e m e r k u n g e n

(1) Grobe Feuchtigkeit besitzen fast immer Torf und Rohbraunkohle, häufig aber auch andere Kohlsorten, wenn sie im Freien lagern oder beim Transport durch Regen feucht geworden sind. Es ist leicht zu erkennen, ob Kohlen lufttrocken sind oder nicht.

Das Mahlen erfolgt am besten in langsam laufenden Kugelmühlen. Eine Erwärmung der Kohlen beim Mahlen darf nicht erfolgen. Um festzustellen, ob ein Wasserverlust beim Mahlen entstanden ist, kann man auch eine Wasserbestimmung der grobgemahlten Probe vornehmen.

(2) Man hat beim Trocknen der Kohlen streng darauf zu achten, daß die Temperatur des Trockenschrankes nicht über 110° steigt, es gehen sonst zu viel flüchtige Bestandteile der Kohle verloren. Allerdings geschieht die Verflüchtigung derartiger Bestandteile schon bei 110°, andererseits aber werden gleichzeitig oxydierbare Bestandteile der Kohle oxydiert und auch nicht immer wird alles Wasser restlos ausgetrieben, namentlich dann nicht, wenn die Asche Gips oder wasserhaltige Silikate enthält, so daß der durch teilweise Verflüchtigung der Kohle entstehende Fehler sich durch die Sauerstoffaufnahme einigermaßen ausgleicht.

(3) Die Größe der Einwaage richtet sich nach der zu erwartenden Wassermenge und ist so groß wie nur irgend möglich zu wählen, mindestens 50 g.

(4) Das Meßgefäß für das Wasser muß die Ablesung von $\frac{1}{10}$ ccm gestatten. Die Glaswandungen des Gerätes müssen fettfrei sein, um Hängenbleiben von Wassertropfen zu vermeiden. Man spült sie daher mit einer warmen Lösung von Natriumbichromat in 80 proz. Schwefelsäure, wäscht mit Wasser und trocknet mit warmer Luft. Zur Eichung werden 1, 3 und 5 ccm Wasser in den Kolben gebracht und in gleicher Weise wie sonst destilliert.

(5) Kohlen mit leicht flüchtigen Salzen dürfen nur bei 500° verascht werden, dies trifft oft bei Braunkohle zu.

(6) Bei schwer verbrennlichen Kohlen, insbesondere bei Koks, befeuchtet man die Asche nach dem Erwärmen mit Spiritus und glüht sie nochmals.

(7) Es muß beachtet werden, daß es Schälchen gibt, welche beim Glühen ihr Gewicht verändern. Aus diesem Grunde ist es nötig, daß die Asche nach dem Wägen ausgepinselt und das leere Schälchen gewogen wird.

(8) Die bei der Elementaranalyse entstehende Asche hat stets ein höheres Gewicht als die im Muffelofen geblühte Kohle.

(9) Der Platintiegel, welcher zur Bestimmung des Verkokungsrückstandes bzw. der flüchtigen Bestandteile verwendet wird, darf nicht ganz neu sein, die neueren Tiegel haben ein besseres Wärmeleitvermögen, so daß in denselben eine höhere Verkokungstemperatur erreicht wird. Dementsprechend findet man eine größere Ausbeute an flüchtigen Bestandteilen als in einem gebrauchten Tiegel. Es empfiehlt sich daher, mit neuen Tiegeln zunächst eine größere Anzahl von Verkokungen durchzuführen, bevor man diese Tiegel für die eigentlichen Untersuchungen verwendet. Der häufig gebrauchte Tiegel wird durch Kochen mit verdünnter Salzsäure und gegebenenfalls durch Abreiben mit Seesand so gereinigt, daß die Oberfläche glatt, jedoch matt und hellgrau bleibt.

(10) Aus derselben Steinkohle kann man bei der Bestimmung der flüchtigen Bestandteile verschieden stark geblähte Kokse erhalten, je nachdem man den Verkokungstiegel vor der Bestimmung mehr oder minder stark aufstößt.

(11) Ein rußiger oder teeriger Beschlag an der Innenseite des Tiegels bzw. Deckels wird immer zu den flüchtigen Bestandteilen gerechnet. Alle Wägungen bei der Koksausbeute erfolgen ohne Deckel.

(12) Das Kupferoxyd hat den Zweck, entstandenes Kohlenoxyd vollständig zu Kohlensäure zu verbrennen. Auftretendes Schwefeldi-

oxyd wird durch das Bleichromat unter Bildung von Bleisulfat und Chromsäure gebunden und kann so nicht in die nachfolgenden Absorptionsgefäße gelangen. Das Einbringen einer Reduktionsspirale aus Kupferdraht zur Reduktion der Stickoxyde ist auch bei größerem Stickstoffgehalt der Kohlen nicht nötig. Will man trotzdem eine Kupferspirale verwenden, so kann man dieselbe nach dem Gebrauch leicht dadurch reduzieren, daß man sie in schwach glühendem Zustand in Methylalkohol taucht. Vor Gebrauch muß sie dann bei 120° getrocknet werden.

(13) Durch neu gefüllte Chlorcalciumröhrchen leitet man einige Zeit trockenes Kohlendioxyd, um sicher zu sein, daß das Chlorcalcium bei der Elementaranalyse kein Kohlendioxyd absorbiert. Vor dem Wägen muß man natürlich erst wieder Luft bzw. Sauerstoff hindurchleiten. Eine blinde Bestimmung, d. h. ohne Verbrennung einer Substanz, ergibt stets eine Gewichtszunahme des Chlorcalciumrohres, welche einem Wasserstoffgehalt von etwa 0,2 % entspricht.

(14) Statt einer wassergefüllten Flasche nimmt man besser eine solche, welche Palladium(II)chloridlösung enthält, weil man hierdurch feststellen kann, ob eine restlose Verbrennung zu Kohlendioxyd stattgefunden hat, denn Kohlenoxyd färbt Palladium(II)chlorid schwarz.

(15) Da Kupferoxyd und auch Bleichromat stark hygroskopisch sind, müssen sie vor jeder Bestimmung ausgeglüht werden. Das Bleichromat darf jedoch nicht zu heiß werden, es soll höchstens eine Temperatur von 400° erreichen, da es sonst schmilzt. Am besten ist es, einen Teil der Bleichromatschicht überhaupt nicht zu erwärmen.

(16) Das Einsetzen des Schiffchens in das Verbrennungsrohr muß zur Vermeidung von Feuchtigkeitsaufnahme möglichst rasch erfolgen.

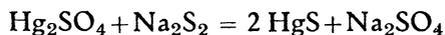
(17) Enthält die Kohlenasche Carbonate, so muß zur genauen Ermittlung des Kohlenstoffgehaltes die Carbonatkohlensäure von der in den Natronkalkröhrchen ermittelten Kohlensäure abgezogen werden.

(18) Sollte die Säure nicht ganz ausreichen, so kann man nach dem Erkalten die am Hals des Kolbens befindlichen schwarzen Teilchen mit 10 ccm Säure herunterspülen. Bedingung für gutes Gelingen der Bestimmung ist jedoch, daß nach dem Erkalten keine flüssige Säure mehr vorhanden ist.

(19) Die Natriumsulfidlösung soll die Bildung von Quecksilber-amino-Verbindungen verhindern, die sonst nach folgender Gleichung entstehen würden:

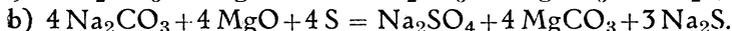
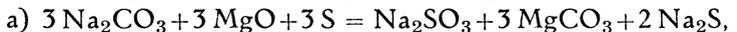


Durch den Zusatz von Natriumsulfid bildet sich jedoch unschädliches Quecksilbersulfid:



Durch den aus den Zinkkörnchen entwickelten Wasserstoff wird das Kochen der Flüssigkeit erleichtert und namentlich das gefährliche Stoßen vermieden.

(20) Der chemische Vorgang bei der Eschka-Methode ist folgender: Das Magnesiumoxyd verhindert das bei alleiniger Anwesenheit von Soda eintretende Schmelzen. Die durch das Erhitzen des Schwefels mit Soda möglichen Umsetzungen sind folgende:



Es bilden sich also neben Natriumsulfat noch Natriumsulfit und auch Natriumsulfid. Diese werden durch das Brom zu Sulfat oxydiert.



(21) Man darf nicht zu schnell erhitzen, weil sonst der organische Schwefel nicht quantitativ gebunden wird.

Hat man kein schwefelfreies Gas zum Heizen des Tiegels und kein Benzingebläse, so verhindert man die Aufnahme von Schwefeldioxyd aus den Verbrennungsgasen dadurch, daß man den Tiegel so in das Loch einer größeren Asbestplatte steckt, daß dieselbe dicht am Tiegel anliegt.

(22) Wenn man keinen Stein verwendet, scheidet sich im kälteren Teil des Rohres Wasser aus, welches die entstandene schweflige Säure zurückhält.

(23) Der Stein muß vor der erstmaligen Benutzung mit Salzsäure ausgekocht werden.

(24) Der Unterschied zwischen Gesamtschwefel und verbrennlichem Schwefel beträgt etwa 0,1—0,3 %. Bei Schwelkoks kann der Unterschied bis zu einigen Prozent betragen. Bei flüssigen Brennstoffen können dadurch Fehler entstehen, daß die Merkaptane zum Teil Sulfosäuren bilden, deren Bariumsalze wasserlöslich sind. Zur Vermeidung dieser Fehlermöglichkeiten muß mit hohem Bombendruck, jedenfalls nicht unter 25 Atm., verbrannt werden.

B. Heizwertbestimmung¹. Unter dem Heizwert eines Brennstoffes versteht man die beim Verbrennen desselben freiwerdende Wärmemenge. Als Einheit der Wärmemenge ist die Kilokalorie festgelegt, als Abkürzung dafür „kcal“ amtlich eingeführt worden (1). Bei den Brennstoffen, welche Wasserstoff enthalten, unterscheidet man zwei Arten von Heizwert, einen „oberen Heizwert“, *Ho* abgekürzt, dieser drückt die Wärmemenge aus, welche beim Verbrennen eines Brenn-

¹ Siehe DIN DVM 3716 und „Regeln für Abnahmeversuche an Dampfkesseln“. VDI.

stoffes frei wird, wenn das im Brennstoff enthaltene Wasser und das bei der Verbrennung aus dem Wasserstoff entstandene Wasser kondensiert und auf Zimmertemperatur abgekühlt wird. Der „untere Heizwert“, *Hu* abgekürzt, gibt nur die Wärmemenge an, welche beim Verbrennen frei wird, wenn das gesamte Wasser dampfförmig entweicht. Der Unterschied zwischen oberem und unterem Heizwert ist also gleich der Verdampfungswärme des hygroskopischen und des bei der Verbrennung gebildeten Wassers.

Da die Berechnung des Heizwertes auf Grund der Elementaranalyse mit Hilfe der sog. Dulong'schen Formel (2) in den weitaus meisten Fällen zu unrichtigen Ergebnissen führt, wird der Heizwert nur mehr experimentell ermittelt. Zu diesem Zweck wird eine genau abgewogene Probe des Brennstoffes in einem geeigneten Gefäß verbrannt und die entstehende Wärme auf eine bestimmte Menge Wasser übertragen. Aus der Temperaturerhöhung desselben läßt sich die freigesetzte Wärme errechnen. Da jedoch die Übertragung der Wärme vom Kalorimetergefäß auf das Wasser nicht augenblicklich stattfindet, sondern mehrere Minuten dauert, muß der Einfluß der Raumtemperatur während dieser Zeit festgestellt werden, und zwar findet in der Zeit, in welcher das Kalorimetergefäß noch nicht die Raumtemperatur erreicht hat, eine Wärmeeinstrahlung statt. Hat das Gefäß dagegen die Raumtemperatur überschritten, findet durch Ausstrahlung ein Verlust an Wärme statt. Daher ist die Differenz zwischen Zündungs- und Höchsttemperatur nicht der wahre Temperaturanstieg, sondern dieser muß erhöht werden um die sog. Strahlungskorrektur. Um dieselbe zu ermitteln, teilt man den Kalorimeterversuch in 3 Abschnitte, und zwar: in den sog. Vorversuch, den Hauptversuch und den Nachversuch.

Die Auswertung des Versuchsergebnisses geschieht alsdann auf Grund folgender Formel:

$$H_o = \frac{Ww \cdot (tm + c - to) - \Sigma b}{G}$$

In derselben bedeutet:

Ww = Wasserwert des Instrumentes.

to = erste Temperatur des Hauptversuches.

tm = letzte Temperatur des Hauptversuches.

G = Gewicht des Brennstoffes in Gramm.

c = Berichtigung für den Wärmeaustausch zwischen Kalorimeter und Umgebung; dieselbe wird nach der Formel von Langbein oder der vereinfachten Formel von Regnault-Pfaundler errechnet (siehe weiter unten).

Σb = die Summe der Wärmemengen, welche bei der Bildung von Schwefel- und Salpetersäure in der Bombe entstanden sind.

Zur experimentellen Durchführung der Heizwertbestimmungen benutzt man allgemein die Verbrennungsbombe nach „Berthelot-Mahler-Kroeker“, diese, welche der größeren Haltbarkeit wegen nur aus nichtrostendem Stahl gefertigt sein soll (3), besteht aus einem zylindrischen Gefäß mit aufschraubbarem Deckel, der zwei Öffnungen besitzt, eine davon schneidet unterhalb des Bombendeckels ab und dient zum Herauslassen der Verbrennungsprodukte, z. B. bei der Bestimmung des Schwefels, oder des gebildeten Wassers. Die andere Öffnung wird durch ein Platinröhrchen bis beinahe auf den Boden der Bombe geführt. Sie dient zum Einlassen des Sauerstoffes und besitzt einen ringförmigen Halter zur Aufnahme des Verbrennungsschälchens, ferner etwa 1,5 cm über dem Halter den Wärmeverteiler. Dieser, ein halbkugelförmiges Platinblech, soll die Verbrennungsflamme von ihrem Weg nach oben ablenken und so die im Deckel befindlichen Ventile schonen. Gleichzeitig erreicht man dadurch einen schnelleren Wärmeaustausch, da ja die entwickelte Wärme in erster Linie den großen Flächen der Bombenwandung zugeführt wird. Durch die Mitte des Bombendeckels ist ferner noch eine isolierte Elektrode geführt, die sich im Bombeninnern in Form eines Platindrahtes fortsetzt und in der Nähe des Halters endet. Als andere Elektrode, die zum Zuführen des Zündstromes dient, ist das Platinrohr ausgebildet.

Die Bombe kommt zur Ausführung des Versuches in das Kalorimetergefäß, in welches so viel Wasser eingewogen wird, daß die Bombe mindestens bis zu den Ventilköpfen im Wasser steht.

Das Kalorimetergefäß selbst steht in einem doppelwandigen Kessel, der mit Wasser von Zimmertemperatur gefüllt ist und die Rührvorrichtung trägt. Ferner ist an ihm eine Haltevorrichtung für das Thermometer angebracht. Dieses soll amtlich geeicht und in hundertstel Grade geteilt sein, so daß man durch Ablesen mittels einer Lupe die Tausendstelgrade bequem schätzen kann.

Als Zubehörteile zum Kalorimeter benötigt man ein Manometer, das zweckmäßigerweise ein Sicherheitsventil besitzt, welches verhindert, daß der Druck in der Bombe über 30 Atm. steigt. Weiter benötigt man eine Stromquelle, welche den Rührwerksmotor speist und den Zündstrom liefert. Da ein dauernd gleichmäßiges Rühren für das Erhalten von exakten Versuchsergebnissen erforderlich ist und auch der Zündstrom gedrosselt werden muß, bedient man sich gern eines Schaltbrettes. Auf demselben befindet sich ein Regulierwiderstand, mit dem man in der Lage ist, bei Stromschwankungen die Geschwindigkeit des Motors stets auf gleicher Höhe zu halten.

Ein zweiter Regulierwiderstand dient zur Verringerung des Zündstromes. Ein in letzteren eingebauter Momentausschalter unterbricht den Strom automatisch nach erfolgter Zündung, die eingeschaltete

Glühlampe zeigt durch kurzes Aufleuchten und Erlöschen die erfolgte Zündung an. Man kann dadurch sofort erkennen, ob überhaupt eine Zündung stattgefunden hat, andererseits kann man beim Nichterlöschen der Lampe auf Isolationsschäden innerhalb der Bombe schließen.

Die eigentliche Versuchsausführung gestaltet sich nun folgendermaßen: 1 g des Brennstoffes wird als loses Pulver (4) in ein Platin- oder besser ein Quarzeimerchen (5) eingewogen. Nachdem man das Eimerchen in die Aufhängevorrichtung des Bombendeckels gebracht hat wird ein etwa 8 cm langer Nickeldraht (6), welchen man V-förmig gebogen hat, derart angebracht, daß er vom Platinrohr durch den Brennstoff zur anderen Elektrode führt. Es ist dabei nicht erforderlich, daß der Draht in den Brennstoff eintaucht, sondern es genügt, wenn er möglichst dicht über demselben liegt. Die Bombe, in welche man 5 ccm destilliertes Wasser (7) gegeben hat, wird nun geschlossen (8) und aus der Sauerstoffflasche mit Hilfe dünner Kupferröhrchen Sauerstoff von 25 Atm. Druck (9) eingeleitet. Nachdem man die Ventile geschlossen und wo nötig die Schutzschrauben eingesetzt hat, bringt man die Bombe in das Kalorimetergefäß, in welchem sich eine genau gewogene Wassermenge (10) befindet. Die Temperatur dieses Wassers muß bei Versuchsbeginn um so viel Grad unter Zimmertemperatur liegen, als sie nach der Zündung über Zimmertemperatur liegt. Nunmehr verbindet man die elektrischen Leitungsdrähte mit der Bombe, setzt den Rührer und das Thermometer ein, legt den Deckel auf und bringt das Rührwerk in Gang. Man wartet zunächst etwa 3 Minuten, bis der Temperatenausgleich zwischen Bombe und Kalorimeterwasser stattgefunden hat, und beginnt dann mit den Thermometerablesungen. Diese erfolgen an Hand einer Stoppuhr von Minute zu Minute unter Benutzung der verschiebbaren Lupe. Um die Trägheit des Quecksilberfadens zu überwinden, ist es erforderlich, das Thermometer leicht zu klopfen.

Während der sog. Vorperiode beobachtet man das Thermometer 4 Minuten lang. In dieser Zeit muß das Thermometer, da ja das Kalorimeterwasser tiefere Temperatur besitzt als das Isoliergefäß, langsam ansteigen. Bei Beendigung der 4. Minute wird der Stromkreis im Zünddraht geschlossen und so die Kohle entzündet. Man liest auch weiterhin während der Hauptperiode jede Minute die Temperatur ab, und zwar so lange, bis die Höchsttemperatur erreicht ist (11). Hierauf stellt man in der Nachperiode 4 Minuten lang den Abfall des Thermometers fest. War das Kalorimeterwasser richtig temperiert und die Rührung gleichmäßig, so fällt das Thermometer in der Nachperiode um ungefähr den gleichen Betrag, um den es in der Vorperiode angestiegen ist.

Zur Errechnung der Strahlungskorrektur benutzt man in den Industrie-Laboratorien meistens die Langbein-Formel (12). Die Schreibart derselben ist

$$K = (m - 1) \cdot n + \frac{n - v}{2}$$

Hierin bedeutet:

m = Anzahl der Temperaturintervalle im Hauptversuch (13).

n = Temperaturverlust je Minute des Nachversuches.

v = Temperaturzunahme je Minute des Vorversuches.

Folgendes Beispiel soll die Aufschreibung der einzelnen Versuchsabschnitte und die Ausrechnung näher erläutern.

Vorversuch		Hauptversuch		Nachversuch	
Minuten	°C	Minuten	°C	Minuten	°C
0	17,814	4	17,834	9	20,850
1	17,820	5	19,000	10	20,845
2	17,825	6	20,600	11	20,840
3	17,830	7	20,745	12	20,835
4	17,834	8	20,855	13	20,830
		9	20,850		
			-17,834		
<hr/>		<hr/>		<hr/>	
0,020		3,016		0,020	

$$v = 0,020 : 4 = 0,005$$

$$n = 0,020 : 4 = 0,005$$

$$\text{Hieraus errechnet sich } K = 4 \cdot 0,005 + \left(\frac{0,005 - 0,005}{2} \right),$$

$$K = 0,020$$

$$\text{Wahrer Temperaturanstieg} = 3,016 + 0,020 = 3,036^\circ.$$

Dieser so errechnete Temperaturanstieg mit dem Wasserwert des Instrumentes (in vorliegendem Falle mit 2400 multipliziert) ergibt den oberen Heizwert des Brennstoffes. Derselbe muß noch um die Bildungswärme der aus dem Schwefel des Brennstoffes entstandenen Schwefelsäure und der aus dem Stickstoff entstandenen Salpetersäure vermindert werden (14). Zu diesem Zweck wird der Bombeninhalte quantitativ in ein Becherglas gespült. Nachdem durch Kochen die Kohlensäure vertrieben ist, wird nach Zusatz von Phenolphthalein mit $\frac{n}{10}$ Bariumhydroxydlösung (15) die Gesamtsäure bestimmt. Hierauf gibt man 20 ccm $\frac{n}{10}$ Sodalösung hinzu, kocht kurz auf, wobei sich das Bariumnitrat in unlösliches Bariumcarbonat verwandelt, filtriert durch ein qualitatives 11-cm-Filter und titriert die nicht verbrauchte Sodamenge in der Kälte mit $\frac{n}{10}$ Salzsäure und Methylorange zurück. Der Unterschied zwischen den zugegebenen 20 ccm $\frac{n}{10}$ Sodalösung und dem Verbrauch an $\frac{n}{10}$ Salzsäure ist gleich den Kubikzentimeter

$\frac{n}{10}$ Salpetersäure, die man von der mit $\frac{n}{10}$ Barytwasser ermittelten Gesamtmenge (Schwefel- und Salpetersäure) abzieht. Der Rest entspricht der Schwefelsäure.

Beispiel:

Verbrauchte Barium-

hydroxydlösung = Gesamtsäure 10,20 ccm

Sodalösung vor-

gelegt = 20,0 ccm

Zurücktitriert = 17,5 „

für Salpetersäure

demnach verbraucht $2,50 \text{ ccm} \cdot 1,43 = \text{kcal für HNO}_3$

für Schwefelsäure allein $7,70 \text{ ccm} \cdot 3,60 = \text{kcal für H}_2\text{SO}_4$

Da die Bildungswärme für 1 ccm $\frac{n}{10}$ Salpetersäure 1,43 kcal beträgt, errechnet sich in obigem Beispiel der Abzug für die gebildete Salpetersäure zu $2,50 \cdot 1,43 = 3,57$ kcal.

Der Abzug für die gebildete Schwefelsäure beträgt entsprechend der Bildungswärme von 3,60 kcal für 1 ccm $\frac{n}{10}$ Schwefelsäure: $7,70 \cdot 3,60 = 27,72$ kcal (16).

Der untere Heizwert ist der um die Verdampfungswärme des Verbrennungswassers verminderte obere Heizwert. Er wird nach folgender Gleichung berechnet:

$$Hu = Ho - 5,85 \cdot W$$

In dieser Formel bedeutet 5,85 die Verdampfungswärme des Wassers (17) bei 20° und W die bei der Elementaranalyse erhaltene Wassermenge in Prozent. Wird die Menge des Verbrennungswassers nicht bestimmt, so kann man dieselbe annähernd errechnen. Sie ist die Summe der Feuchtigkeit der Kohle und des aus dem Wasserstoffgehalt der Kohle entstehenden Wassers. Aus der Gleichung $H_2 + O = H_2O$ ergibt sich, daß aus einem Gewichtsteil Wasserstoff 9mal soviel Wasser entsteht. Die Gleichung für die Errechnung des unteren Heizwertes kann demnach auch folgendermaßen geschrieben werden:

$$Hu = Ho - (\text{Feuchtigkeit} + H \cdot 9) \cdot 5,85 \text{ kcal.}$$

Da der Wasserstoffgehalt H bei Steinkohlen gewöhnlich 4% beträgt, ergibt sich die folgende Formel:

$$Hu = Ho - (\text{Feuchtigkeit} + 36) \cdot 5,85 \text{ kcal.}$$

Der Wasserstoffgehalt bei Braunkohlen ist normalerweise 5% des Reinkohlegehaltes. Die Formel für Braunkohle lautet also:

$$Hu = Ho - (\text{Feuchtigkeit} + 45 \cdot \text{Reinkohle}) \cdot 5,85 \text{ kcal.}$$

Diese Berechnung des unteren Heizwertes ist nicht ganz genau. Bei Kesselprojekten, Abnahmeversuchen sowie stark bituminösen

Braunkohlen, d. h. bei Schmelzkohlen mit über 6,5 % Bitumen und 13 % Teer (18) muß die Bestimmung des Verbrennungswassers auf Grund der Elementaranalyse erfolgen. Man kann auch (19) das bei der Verbrennung in der Bombe gebildete Wasser im Ölbad austreiben, wobei jedoch nicht so genaue Werte erhalten werden wie bei der Elementaranalyse.

Zur Bestimmung des Wasserwertes des Kalorimeters, worunter man den Wärmebedarf pro Grad Erwärmung für die Bombe für das Kalorimetergefäß (einschließlich der abgewogenen Wassermenge), den Rührer und das Thermometer versteht, verbrennt man in der Bombe Benzoessäure für kalorimetrische Zwecke mit einer Verbrennungswärme von 6324 kcal (20).

Die Wasserwertbestimmung muß selbstverständlich mit der größten Sorgfalt und unter gleichen Bedingungen wie die Heizwertbestimmung vorgenommen werden. Man hat also dieselbe Formel zum Ausrechnen zu benutzen, denselben Zünddraht zu nehmen und die gleiche Menge Wasser in die Bombe zu geben. Die Wasserwertbestimmung ist also nichts anderes als eine Heizwertbestimmung, bei der der Heizwert bekannt ist. Der Wasserwert errechnet sich nach der Formel: Wasserwert = oberer Heizwert dividiert durch den korrigierten Temperaturanstieg. Zum Beispiel bei Verwendung von Benzoessäure mit 6324 kcal wurde ein korrigierter Temperaturanstieg von 2,635° beobachtet. Der Wasserwert ist demnach:

$$6324 : 2,635 = 2400.$$

Man nimmt das Mittel aus mindestens 4 Versuchen und muß die Richtigkeit von Zeit zu Zeit nachprüfen, besonders wenn an der Bombe oder dem Gefäß eine Reparatur ausgeführt wurde, ferner bei Benutzung eines neuen Thermometers.

Beispiel zur Umrechnung der in der lufttrockenen Kohle erhaltenen Werte auf die Ursprungskohle.

Die grobe Feuchtigkeit wurde zu 3,70 % ermittelt.

Die lufttrockene Probe ergab 1,76 % Wasser, 7,75 % Asche, 90,49 % Reinkohle, 64,50 % Koksausbeute, 33,74 % flüchtige Bestandteile Ho 7287 und Hu 7052 kcal/kg.

Weil die Kohle 3,70 % grobe Feuchtigkeit besitzt, enthält die ursprüngliche Kohle $100 - 3,70 = 96,3$ % lufttrockene Kohle. Um die Werte der ursprünglichen Kohle zu erhalten, müssen alle im lufttrockenen Zustand gefundenen Zahlen mit 96,3 multipliziert und durch 100 dividiert bzw. einfacher mit 0,963 multipliziert werden.

Es ergibt sich also der Wassergehalt zu $1,76 \cdot 0,963 = 1,69$ %; hierzu kommt noch der Gehalt an 3,70 % grober Feuchtigkeit, so daß das Gesamtwasser der ursprünglichen Kohle $1,69 + 3,70 = 5,39$ % ist.

Der Aschegehalt	zu $7,75 \cdot 0,963 = 7,46 \%$
Der Reinkohlegehalt	zu $90,49 \cdot 0,963 = 87,14 \%$
Die Koksausbeute	zu $64,50 \cdot 0,963 = 62,11 \%$
Der Gehalt an flüchtigen Bestandteilen .	zu $33,74 \cdot 0,963 = 32,49 \%$
Der <i>H_o</i> der ursprünglichen Kohle ist	$7287 \cdot 0,963 = 7017 \text{ kcal/kg}$

Um den *H_u* der ursprünglichen Kohle zu erhalten, muß der *H_u* der lufttrockenen Probe mit 0,963 multipliziert und hiervon noch die für die grobe Feuchtigkeit erforderliche Verdampfungswärme abgezogen werden. Es ergibt sich demnach:

$$7052 \cdot 0,963 = 6791 - 3,70 \cdot 5,85 = 6791 - 22 = 6769 \text{ kcal/kg.}$$

Die bei der Elementaranalyse in der lufttrockenen Probe erhaltenen Zahlen müssen ebenfalls mit 0,963 multipliziert werden, um die Werte der ursprünglichen Kohle zu erhalten.

Bei der Umrechnung des bei einem Wassergehalt von 1,76 % ermittelten unteren Heizwertes von 7052 kcal/kg auf einen höheren Wassergehalt, z. B. von 4 %, muß man beachten, daß vor der Umrechnung dem unteren Heizwert zunächst die Verdampfungswärme der Feuchtigkeit zugezählt werden muß:

$$7052 + 1,76 \cdot 5,85 = 7062.$$

Man rechnet dann den Heizwert zunächst auf trockene Kohle um:

$$(7052 + 1,76 \cdot 5,85) \cdot \frac{100}{100 - 1,76} = \textit{Hu} \text{ der trockenen Kohle,}$$

$$7062 : 0,9824 = 7188 \text{ kcal/kg } \textit{Hu} \text{ der trockenen Kohle.}$$

Aus dem *H_u* der trockenen Kohle errechnet man den *H_u* bei 4 % Wasser und zieht von diesem Wert noch die Verdampfungswärme für 4 % Wasser ab.

$$7188 \cdot \frac{100 - 4,00}{100} - 4,00 \cdot 5,85 = 6877 \text{ kcal/kg.}$$

Zusammengezogen ergibt sich folgende Formel:

$$(7052 + 1,76 \cdot 5,85) \cdot \frac{100 - 4,00}{100 - 1,76} - 4 \cdot 5,85.$$

Bei der Umrechnung des oberen Heizwertes oder der Asche auf eine Kohle von niedrigerem Wassergehalt auf einen solchen mit höherem Wassergehalt braucht man selbstverständlich nur mit dem Faktor $\frac{100 - 4,00}{100 - 1,76}$ zu multiplizieren.

Diese Rechnungsart kann auch angewendet werden, um aus dem *H_u* der lufttrockenen Kohle den der Ursprungskohle zu errechnen. Die obige Umrechnung lautet dann:

1. lufttrocken auf Trockenkohle:

$$(7052 + 1,76 \cdot 5,85) \cdot \frac{100}{100 - 1,76} = 7188 \text{ kcal/kg,}$$

2. Trockenkohle auf Ursprungskohle:

$$7188 \cdot \frac{100 - 5,39}{100} = 5,39 \cdot 5,85 = 6769 \text{ kcal/kg.}$$

Zur Umrechnung der in der ursprünglichen Kohle gefundenen Ergebnisse auf solche der Reinkohle müssen, da der Reinkohlegehalt 87,14 % beträgt, sämtliche Werte durch $\frac{87,14}{100} = 0,8714$ dividiert werden. Beim *Hu* muß jedoch vorher die Verdampfungswärme der Feuchtigkeit zugezählt werden.

B e m e r k u n g e n

(1) 1 kcal ist diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, um 1 kg Wasser bei Atmosphärendruck von 14,5° auf 15,5° zu erwärmen.

(2) Die bekannteste Formel lautet:

$$Hu = 81 C + 290 \left(H - \frac{O}{8} \right) + 25 S - 6 W \text{ kcal}$$

C = % Kohlenstoff, H = % Wasserstoff, O = % Sauerstoff,
S = % Schwefel, W = % Feuchtigkeit.

Die Heizwertberechnung nach dieser Formel gibt bei wasserstoff- bzw. sauerstoff- oder schwefel- und aschereichen Kohlen Differenzen bis zu mehreren 100 kcal. Dies gilt besonders auch für Kohlen, deren Aschen Karbonate enthalten, wodurch naturgemäß der C-Gehalt zu hoch gefunden wird. Besitzen die Aschen Kristallwasser, so wird dies bei der üblichen Wasserbestimmung nicht erfaßt, der Wasserstoffgehalt in der Elementaranalyse daher zu hoch ermittelt.

(3) Mit Platin ausgekleidete Bomben sind zu teuer, emaillierte haben zu kurze Lebensdauer.

(4) Vielfach wird verlangt, daß der Brennstoff als Brikett verbrannt wird. Wie Versuche gezeigt haben, ist es vorteilhafter, den Brennstoff nicht zu brikettieren, denn wenn man die gepulverte Substanz in Brikettform verbrennt, können leicht größere Stücke des Brennstoffes abgeschleudert werden. Verbrennt man dagegen loses Pulver, so haben die Verbrennungsgase keinen großen Widerstand zu überwinden, um nach außen zu treten, und wenn dann wirklich geringe Teile des fein gepulverten Brennstoffes an die Bombenwandung

geschleudert werden sollten, führen sie derart kleine Wärmemengen mit sich, daß die Bombenwand dadurch kaum beschädigt werden kann. Ein weiterer Nachteil des brikettierten Brennstoffes besteht darin, daß die umherspritzenden größeren Stücke beim Auftreffen auf die kalten Wandungen ihre Wärme zu schnell abgeben, sich dabei unter die Verbrennungstemperatur abkühlen, so daß die Verbrennung des betreffenden Bruchstückes zum Stillstand kommt. Hierdurch entstehen größere bzw. kleinere Unterschiede im Heizwert. Beim Verbrennen eines festen Brennstoffes als loses Pulver erhält man also nicht nur besser übereinstimmende Werte, sondern man schont auch die Bombe.

Bei schwer verbrennlichen Substanzen, wie Koks oder Rostdurchfall, bietet das Brikettieren absolut keine Vorteile. Wenn man diese nicht mit einer gewogenen Menge Benzoesäure bzw. Paraffinöl verbrennen will, kann man sie in ein Tütchen aus aschefreiem Zigarettenpapier bringen. Diese Hülle wiegt 0,005 g und entwickelt 155 kcal. Vielfach genügt es auch, zu schwer entzündlichen Brennstoffen einige Tropfen Wasser zu geben, oder man mischt mit lufttrockener Braunkohle von bekanntem Heizwert. Flüssigen Brennstoffen, die zu rasch und daher leicht unvollständig verbrennen, mengt man ausgeglühten Quarzsand bei.

(5) Quarzschälchen haben gegenüber Platin den Vorteil, daß sie schlechtere Wärmeleiter sind. Bei schwer verbrennlichen Stoffen kann häufig beobachtet werden, daß sich am Boden des Platineimerchens noch unverbrannte Teilchen befinden. Dies kann, da ja immer genügend Sauerstoff vorhanden ist, nur daher rühren, daß der Platinboden seine Wärme zu schnell abgibt und die Temperatur in der Nähe des Bodens nicht ausreicht, um die Substanz völlig zu verbrennen. Bei Quarzeimerchen tritt diese Erscheinung nicht auf.

(6) Als Zünddraht eignet sich am besten Nickelindraht. Die Wärme, die beim Erhitzen desselben bis zum Durchschmelzen auftritt, beträgt nur Bruchteile einer kleinen Kalorie. Die Verbrennungswärme selbst beträgt nur 0,775 kcal/g, bei Eisen ist dieselbe 1,600 kcal/g. Da jedoch der Nickelindraht nie vollständig verbrennt, kann man die Wärmemenge, welche durch denselben hervorgerufen wird, praktisch mit ruhigem Gewissen vernachlässigen, besonders dann, wenn man beim Bestimmen des Wasserwertes der Bombe ebenfalls Nickelindraht benutzt hat. Der Abzug für Nickel-Zünddraht beträgt höchstens 2,6 kcal vom gefundenen Heizwert. Für Eisen macht er etwa 6 kcal aus.

(7) Es ist nicht unbedingt nötig, Wasser in die Bombe zu geben, man kann auch bei wasserstoffreichen bzw. feuchten Kohlen ohne Wasserzusatz arbeiten. Erforderlich ist derselbe jedoch bei wasserstoffarmen Kohlen. Natürlich muß der Wasserzusatz beim Wasserwert

berücksichtigt werden, d. h. wenn der Wasserwert ohne Wasser in der Bombe festgestellt wurde, muß man entweder die 5 ccm Wasser aus dem Kalorimetergefäß entnehmen, oder aber in dieses 5 g weniger Wasser einwiegen. Es führt natürlich auch zu richtigen Ergebnissen, wenn man den Wasserwert um die Zahl 5 vermehrt.

Der Grund, warum überhaupt Wasser in die Bombe gegeben werden soll, ist folgender: In der Bombe verbrennt der Schwefel infolge des hohen Sauerstoffüberschusses und der Anwesenheit von Wasser zu Schwefelsäure. Diese wird durch das in der Bombe vorhandene Wasser verdünnt. Daß beim Verdünnen von Schwefelsäure mit Wasser Wärme frei wird, ist allgemein bekannt, ebenso daß diese Wärmemenge abhängig ist vom Grade der Verdünnung. Erreicht man jedoch eine genügend große Verdünnung, so ändert sich die freiwerdende Wärmemenge nicht in dem Maße, wie das bei geringeren Wassermengen der Fall ist, und man ist so in der Lage, diese Wärmetönungen rechnerisch zu erfassen. Zum Beispiel ist die Verdünnungswärme von 1 Mol H_2SO_4 mit 2 Mol H_2O 9,42 kcal, bei 1 Mol mit 9 Mol beträgt sie schon 14,95. Dagegen ist der Unterschied zwischen 99 Mol mit 16,9 kcal und 399 Mol mit 17,3 kcal nur sehr gering. Bei 1599 Mol endlich beträgt sie 17,9 kcal und mit letzterer Zahl rechnet man auch. Hat man also eine trockene wasserstoffarme, dazu schwefelreiche Kohle zu untersuchen, so ist es unbedingt zu empfehlen, in die Bombe eine abgemessene Wassermenge zu geben.

(8) Beim Schließen der Bombe darf man nicht zu viel Kraft anwenden, denn die Abdichtung der Bombe wird durch einen im Deckel befindlichen Bleiring bewerkstelligt. Dieser Dichtungsring würde sonst bald deformiert sein und dann nicht mehr abdichten. Befeuchtet man den oberen Bombenrand mit einem Tropfen Wasser, erhält man auch ohne scharfes Anpressen des Bombendeckels ein gutes Abschließen. Muß man einen neuen Bleiring einsetzen, so empfiehlt es sich, den Bombenrand beim erstmaligen Schließen etwas mit Vaseline einzufetten, hierdurch wird verhindert, daß der Bleiring statt am Deckel an der Bombe haftet.

Schnelleres und bequemes Arbeiten ermöglichen die neueren Verbrennungsbomben mit automatischem Verschuß, da deren Deckel ohne Werkzeug und ohne Anwendung von Gewalt geschlossen und geöffnet werden können. An die Stelle des Bleiringes als Abdichtung ist ein elastischer Dichtungsring getreten. Auf diese Weise wird eine vollständige und mit zunehmendem Druck steigende Abdichtung erreicht. Von den Ventilen arbeitet das Einlaßventil automatisch. Nach beendeter Füllung der Bombe mit Sauerstoff und nach Entfernen des Anschlusses dichtet das Ventil selbsttätig ab. Das Auslaßventil ist so verbessert, daß es durch sanften Druck geschlossen werden kann.

Schwer gehende Bombenventile bzw. Ventile der Sauerstoffflasche darf man keineswegs durch Ölen leichter gangbar machen, denn wenn komprimierter Sauerstoff mit Öl oder Fett in Berührung kommt, gibt es eine Explosion.

(9) Es ist nicht erforderlich, die Luft beim Einlassen des Sauerstoffes zu vertreiben, da die Annahme, daß der Stickstoff der Luft zu Salpetersäure verbrennen könnte, nicht richtig ist, weil dazu die Temperatur nicht hoch genug ist. Die Salpetersäure, welche man bei der Heizwertbestimmung findet, stammt einzig und allein aus dem Brennstoff. Außerdem enthält der käufliche Sauerstoff, wenn er nach dem Linde-Verfahren hergestellt ist, immer einige Prozente Stickstoff, so daß die Vertreibung der Luft illusorisch ist.

Es ist nicht ratsam, Elektrolytsauerstoff zum Füllen der Bombe zu verwenden. Derselbe enthält oft 1—2 % Wasserstoff, so daß man einen um 180—200 kcal zu hohen Heizwert findet.

(10) Man muß mindestens so viel Wasser einwiegen, daß die Bombe bis zu den Ventilköpfen im Wasser steht. Gewöhnlich ist das bei 2000 g der Fall. Man kann aber natürlich auch mehr Wasser nehmen, so daß der Wasserwert eine aufgerundete Zahl ergibt. Zum Beispiel der Wasserwert bei 2000 g Wassermenge wäre zu 2339 ermittelt. Um eine einfachere Rechnung zu haben, wiegt man statt 2000 g Wasser 2061 g ab und erhält so einen Wasserwert von 2400.

(11) Die Dauer des Hauptversuches ist abhängig von der Bauart des Kalorimeters und dem Werkstoff der Bombe. Bei den Bomben alter Bauart, welche innen emailliert sind, vollzieht sich der Temperaturengleich innerhalb 3—4 Minuten. Die neuen Bomben sind aus nichtrostendem Stahl gefertigt. Da derselbe ein sehr schlechtes Wärmeleitvermögen besitzt, dauert der Hauptversuch bei den neuen Apparaten entsprechend länger.

(12). Für die Errechnung der Strahlungskorrektur gibt es außer der Langbein-Formel noch verschiedene andere und sogar graphische Auswertungen. Die genaueste, zugleich aber auch die umständlichste Berechnung der Korrektur ist die nach Regnault-Pfaundler. Für die technische Untersuchung ist diese Ausrechnung wegen ihrer Kompliziertheit und des damit verbundenen erheblichen Zeitverlustes wenig beliebt. Aus diesem Grund hat sie auch manche Änderungen erfahren, in letzter Zeit auch Vereinfachungen. Dadurch hat sie sich weitgehender als bisher in die Praxis einbürgern können und hat z. B. in den V.D.I.-Dampfkesselregeln (Abnahme-Versuche) Aufnahme gefunden. Während die Langbein-Formel eine äußerst genaue Ausbalancierung der Temperatur des Vor- und Nachversuches voraussetzt, dann aber durchaus brauchbare Werte liefert, erfaßt die vereinfachte Regnault-Pfaundler-Formel auch bei kleinen Temperaturunebenheiten die Strah-

lungskorrektur richtig. Die Berichtigung c wird nach der vereinfachten Regnault-Pfaundler-Formel wie folgt vorgenommen:

$$c = m \cdot \Delta_n - (\Delta_n + \Delta_v) \cdot F$$

m = Dauer des Hauptversuches in min.

Δ_v = mittlerer Temperaturanstieg für jede Min. des Vorversuches.

Δ_n = mittlerer Temperaturabfall für jede Min. des Nachversuches.

F = Beiwert, für den Näherungswerte eingesetzt werden können, und zwar $F = 1,0$, wenn die größte Temperatursteigerung in der ersten, $F = 1,5$, wenn sie in der zweiten Minute erfolgt. Ist der Temperaturanstieg in beiden Minuten ungefähr gleich, so ist $F = 1,25$.

Ausgedehnte Vergleichsversuche im Borsig-Laboratorium haben ergeben, daß die nach Langbein errechneten Werte um weniger als ± 20 Kalorien mit den Werten differieren, die nach der ungekürzten Regnault-Pfaundler-Formel errechnet wurden. Vorausgesetzt, daß die Temperierung des Kühlwassers richtig vorgenommen wurde. Diese Differenz ist jedoch bei Parallelbestimmungen in hochwertigen Brennstoffen durchaus zulässig. Bei minderwertigen Brennstoffen mit mehr als 16 % Asche darf der Unterschied sogar 40 Kalorien betragen.

(13) Die Langbein-Formel wird leider in verschiedener Schreibart wiedergegeben. In der Hauptsache ist es darauf zurückzuführen, daß Langbein in seiner ursprünglichen Formel den dort vorkommenden Buchstaben n in $(m - 1)$ geändert hat. Hierdurch sind Irrtümer entstanden, weil nicht beachtet wurde, daß kein zahlenmäßiger Unterschied zwischen n und $m - 1$ vorhanden ist, denn n bedeutete die Anzahl der Minuten im Hauptversuch bis zur Erreichung der Höchsttemperatur, m bedeutete die Anzahl der Intervalle im Hauptversuch, wobei zu beachten ist, daß zum Hauptversuch sowohl die Temperatur bei der Zündung, als auch noch die erste fallende Temperatur gehört. Der Ausdruck $m - 1$ ist also praktisch das gleiche wie n .

(14) Der im Kalorimeter ermittelte obere Heizwert wird etwas zu hoch gefunden, denn in der Bombe bildet sich im Gegensatz zum Feuerungsbetrieb aus dem verbrennlichen Schwefel Schwefelsäure und nicht Schwefeldioxyd. Die Bildungswärme der Schwefelsäure beträgt 123,2 kcal, die für gasförmiges Schwefeldioxyd nur 69,3 kcal für 1 Mol Schwefel. Der Unterschied beträgt somit 53,9 kcal, wozu noch die Verdünnungswärme mit 17,9 kcal kommt (siehe Bemerkung 7). Es ergibt sich demnach 71,8 dividiert durch das Molgewicht 32 = 2,25 kcal pro kg Schwefel, entsprechend 22,5 kcal für eine Kohle mit 1 % Schwefel. Ähnlich liegen die Verhältnisse beim Verbrennen des Stickstoffes zu Salpetersäure. Beim Verbrennen einer Kohle mit 1 % Stickstoff würden, wenn letzterer vollständig zu Salpetersäure verbrennen würde,

was aber selten der Fall ist, 10,2 kcal zuviel gefunden werden. Gewöhnlich aber beträgt die durch das Entstehen von Salpetersäure frei gewordene Wärmemenge nur 3—4 kcal.

In der Mehrzahl der Fälle wird von der Anbringung einer Korrektur für die Bildung von Salpetersäure und Schwefelsäure Abstand genommen. Wenn es sich aber um genaue Untersuchungen, z. B. für Kesselabnahmen, handelt, müssen die entstandenen Säuren bestimmt werden.

(15) Der Titer der Bariumhydroxydlösung wird folgendermaßen gestellt: In einen 300-ccm-Erlenmeyerkolben werden 25 ccm $n/_{10}$ Salzsäure und etwa 150 ccm Wasser gegeben. Zur Vertreibung der im Wasser möglicherweise gelösten Kohlensäure kocht man kurz auf und titriert sofort mit der zu stellenden Bariumhydroxydlösung. Als Indikator dient Phenolphthalein.

Beispiel vorgelegt: 25 ccm $n/_{10}$ Salzsäure; an Bariumhydroxydlösung verbraucht 23,5 ccm, demnach ist der Titer $25,0 : 23,5 = 1,063$.

(16) Gleichzeitig läßt sich auch die Menge des verbrannten Schwefels errechnen, denn 1 ccm $n/_{10}$ Schwefelsäure enthält 0,0016 g Schwefel. Man erhält also durch Multiplikation der verbrauchten Kubikzentimeter mit 0,0016 den Prozentgehalt an Schwefel. Im vorliegenden Falle $7,7 \cdot 0,0016 = 0,0123 \text{ g} = 1,23\%$ Schwefel.

(17) Die Verdampfungswärme des Wassers ist 585 kcal/kg. Die Gleichung müßte demnach lauten: $Hu = Ho - 585 \cdot \frac{w}{100}$ kcal/kg. Da jedoch w in Prozenten und nicht in Gramm eingesetzt wird, erreicht man praktisch bei Anwendung der Gleichung $Hu = Ho - 5,85 \cdot w$ das gleiche Ergebnis.

(18) Bei stark bituminösen Braunkohlen können Unterschiede bis 100 kcal/kg auftreten.

(19) Wenn man das bei der Verbrennung gebildete Wasser durch Austreiben aus der Bombe bestimmen will, muß man selbstverständlich eine bei 105° getrocknete Bombe verwenden und darf natürlich auch nicht Wasser in die Bombe geben. Das Austreiben des Wassers erfolgt derart, daß man die Bombe in ein Öl-, Luft- oder Sandbad bringt, das man langsam auf 105° erwärmt. An das Ventil, welches unterhalb des Bombendeckels mündet, hat man ein gewogenes Chlorcalciumrohr angeschlossen. Man läßt zunächst die Verbrennungsluft durch langsames Öffnen des Ventils durch das Chlorcalciumrohr entweichen. Ist das nach etwa 30 Minuten erfolgt, so öffnet man das zweite Ventil und saugt oder drückt 1—1½ Stunden einen getrockneten Luftstrom langsam durch die Bombe. Da der komprimierte Sauerstoff häufig nicht ganz trocken ist, können hierdurch falsche Ergebnisse er-

halten werden. Der Hauptnachteil dieser Wasserbestimmungsart ist jedoch der, daß die Bomben längere Zeit ihrem eigentlichen Zweck entzogen werden und die Dichtungen durch das Erhitzen sehr leiden.

(20) Um die Benzoesäure restlos zu verbrennen, ist es nötig, dieselbe zu einem Brikett zu pressen, in das der gewogene Zünddraht mit eingepreßt wird.

Vor Gebrauch ist die Benzoesäure zu pulvern und 24 Stunden in einem Vakuumexsikkator über konz. Schwefelsäure zu trocknen.

Rohrzucker und Salicylsäure verbrennen auch als loses Pulver restlos.

Flüssige Brennstoffe

Dieselben werden immer chemisch und kalorimetrisch untersucht. Außerdem sind noch das spezifische Gewicht bei 20°, die Zähigkeit bei 20° oder bei der Temperatur, auf welche der Brennstoff im Betrieb vorgewärmt wird, festzustellen.

Bei der Bestimmung des Heizwertes von hochwertigem Öl darf man höchstens 0,7 g verbrennen. Zur Ermittlung des unteren Heizwertes, insbesondere von Benzin und Benzol, kann man, falls man sich die Elementaranalyse ersparen will, das bei der Verbrennung gebildete Wasser dadurch ermitteln, daß man die Bombe in einem Luft- oder Ölbad auf 110° erwärmt und durch die Bombe einen getrockneten Luftstrom hindurchsaugt. Das Wasser wird in einem gewogenen Chlorcalciumröhrchen aufgefangen. (Siehe S. 155 Bem. 19.)

Um den Heizwert leichtflüchtiger Brennstoffe zu bestimmen, wird derselbe in einer Gelatine kapsel von bekanntem Gewicht abgewogen. Den *Ho* und *Hu* der Kapsel hat man vorher durch Verbrennen einer größeren Anzahl derselben festgestellt. Zum Beispiel wurde bei 0,1 g Einwaage der *Ho* zu 443 kcal/kg und der *Hu* zu 402 kcal/kg ermittelt. Der Zünddraht wird um die Kapsel herumgeschlungen. Die Errechnung des Heizwertes gestaltet sich nun folgendermaßen:

Gewicht der Gelatine kapsel . . . 0,1375 g

Gewicht des Brennstoffes 0,5259 g

Gewicht des Verbrennungswassers 0,628 g

Korrigierter Temperaturanstieg

$$\times \text{Wasserwert} = \text{Gesamt-}Ho \quad 2,343^\circ \times 2345 = 5494,3$$

$$Ho \text{ des Brennstoffes} \dots\dots\dots \frac{5494,3 - 443 \cdot 1,375}{0,5259} = 9289,1 \text{ kcal/kg}$$

Der Abzug für Verbrennungswasser ist $0,628 \times 585 = 367,4 \text{ kcal/kg}$.

Diese vom Gesamt-*Ho* abgezogen ergibt: Gesamt-*Hu* zu 5126,9 kcal/kg.

$$Hu \text{ des Brennstoffes} \dots\dots\dots \frac{5126,9 - 402 \cdot 1,375}{0,5259} = 8697,8 \text{ kcal/kg}$$

Der Schwefel im Öl wird bestimmt, indem man das Öl wie üblich in der Bombe verbrennt, jedoch hat man in dieselbe vorher 10 ccm Wasser gegeben. Nach dem Verbrennen wird der Sauerstoffüberschuß durch ein Natriumhydrogencarbonat enthaltendes Becherglas geleitet, hierzu spült man quantitativ den Bombeninhalte, oxydiert mit Brom, filtriert, wäscht gut aus, macht schwach sauer und fällt den Schwefel wie üblich mit Bariumchlorid.

Bei der Verbrennung von niedrigen aliphatischen Merkaptanen können sich leicht Sulfosäuren bilden, die mit Bariumchlorid keine Fällung geben. Um dies zu vermeiden, muß bei einem Druck von etwa 35 Atm. verbrannt werden.

Die Untersuchung von Generator- und Wassergas

Von den zahlreichen Gasanalysenapparaten ist einer der einfachsten der Orsat-Pintsch-Apparat. Derselbe besitzt acht Absorptionsgefäße und eine Verbrennungseinrichtung zur Bestimmung des Wasserstoffs und des Methans. Das erste Absorptionsgefäß enthält Kalilauge, das zweite Bromwasser bzw. rauchende Schwefelsäure, das dritte Pyrogalllösung, das vierte, fünfte und sechste Kupfer(I)chloridlösung, das siebente sowie die Meßbürette und das Niveaugefäß sind mit einer 27proz. Kochsalzlösung gefüllt, die noch einen Zusatz von 1 % Schwefelsäure (1) und einigen Tropfen Methylorange hat. Schließlich bildet das achte Gefäß mit Kalilauge den Abschluß. Zur eigentlichen Gasanalyse mißt man genau 100 ccm Gas ab und absorbiert die einzelnen Gasbestandteile wie folgt (2):

A. **Kohlensäure.** Die Absorption geschieht mit Kalilauge (3) (Lösung I).

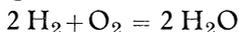
B. **Schwere Kohlenwasserstoffe.** Diese werden mit rauchender Schwefelsäure oder Bromwasser absorbiert (Lösung II), wobei Schwefelsäure- oder Bromdämpfe in den Gasrest übergehen und durch Einleiten in Kalilauge entfernt werden müssen (4).

C. **Sauerstoff.** Vom Sauerstoff wird das Gas durch Absorption in alkalischer Pyrogallol- oder in O₂-Multi-Rapid-Lösung befreit (Lösung III) (5).

D. **Kohlenoxyd.** Zur Absorption des Kohlenoxyds verwendet man am besten eine ammoniakalische Kupfer(I)chloridlösung, die je Mol Kupfer(I)chlorid 4 Mol Ammonchlorid enthält (Lösung IV). Da die Absorption des Kohlenoxyds zum Schluß träge ist, benutzt man zur Absorption des restlichen Kohlenoxyds ein zweites und drittes Kupfer(I)chloridgefäß (6). Die vorhandenen Ammoniakdämpfe sind so gering, daß sie von der angesäuerten Sperrflüssigkeit in der Meßbürette vollkommen entfernt werden.

E. **Wasserstoff, Methan und Äthan.** Den Gasrest leitet man drei- bis viermal durch ein etwa 280° (7) heißes Quarzröhrchen,

das mit Kupferoxyd gefüllt ist. Hierbei verbrennt der Wasserstoff zu Wasser und der Rest des Kohlenoxyds zu Kohlensäure und Wasser. Ist die Reaktion beendet, d. h. ist keine Volumenabnahme mehr festzustellen, drückt man den Gasrest in die Gasbürette und entfernt die Diatomitsteine. Nach Erkalten des Röhrchens auf Zimmertemperatur liest man den Stand der Bürette ab. Die festgestellte Kontraktion entspricht nach der Gleichung:



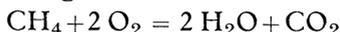
dem Wasserstoffgehalt.

Das Volumen der gebildeten Kohlensäure ist nach der Gleichung:



gleich dem Kohlenoxydvolumen und wird durch Absorption der Kohlensäure in Kalilauge ermittelt. Jetzt leitet man zur Verbrennung des Methans drei- bis viermal über etwa 800° heißes (rotglühendes) Kupferoxyd. Nach Beendigung der Reaktion hält man das Quarzröhrchen auf schwacher Dunkelrotglut und leitet den Gasrest noch einige Male durch das Röhrchen (8).

Da nach der Gleichung:



aus 1 Mol Methan 1 Mol Kohlendioxyd entsteht, entspricht die bei der Absorption in Kalilauge auftretende Volumenverminderung dem Methangehalt. Bei höherem Äthangehalt bzw. wenn derselbe genau bestimmt werden soll, leitet man die Verbrennungsprodukte des Methans und Äthans in das mit Kochsalz gefüllte Absorptionsgefäß. Die nach der Verbrennung festgestellte Volumenvermehrung entspricht dem Äthangehalt, denn aus einem Volumen C_2H_6 entstehen bei der Verbrennung 2 Volumen Kohlensäure. Die nach der Absorption in Kalilauge abgelesene Gesamtkontraktion, vermindert um den doppelten Wert des Äthangehaltes, entspricht dem Methangehalt.

F. S t i c k s t o f f. Der Stickstoff ergibt sich aus dem Gasrest.

Ausführungsbeispiel.

	Ablesung	Differenz
1. Gasprobe entnommen	100,0	—
2. mit Kalilauge absorbiert	95,0	5,0 % CO_2
3. mit rauchender Schwefelsäure bzw. Bromwasser absorbiert	94,8	0,2 % $\text{C}_n \text{H}_{2n}$
4. mit alkalischer Pyrogallollösung	94,5	0,3 % O_2
5. mit Kupfer(I)chloridlösung	70,0	24,5 % CO
6. über 280° heißes Kupferoxyd geleitet	45,8	24,2 % H_2
7. die aus CO gebildete Kohlensäure in Kalilauge absorbiert	45,0	0,8 % CO
8. über rotglühendes Kupferoxyd geleitet und absorbiert	42,2	2,8 % CH_4

Die untersuchte Gasprobe hatte also folgende Zusammensetzung:

5,0 % Kohlensäure,	25,3 % Kohlenoxyd,
0,2 % schwere Kohlenwasserstoffe,	24,2 % Wasserstoff,
0,3 % Sauerstoff,	2,8 % Methan,
	42,2 % Stickstoff.

Erforderliche Lösungen.

I. Kalilauge (nicht mit Alkohol gereinigt) (9): 100 g Kaliumhydroxyd und 200 g Wasser. 1 ccm dieser Lösung absorbiert sicher 40 ccm Kohlensäure.

II. Rauchende Schwefelsäure: spez. Gewicht 1,94 bzw. gesättigtes Bromwasser verdünnt mit dem doppelten Volumen Wasser, so daß der Bromgehalt etwa 1 % beträgt.

III. a) Pyrogallollösung: 200 g Kaliumhydroxyd in 150 ccm Wasser lösen (also Kalilauge vom spez. Gewicht 1,5). Zu 100 ccm dieser Lauge 15 g in wenig Wasser gelöstes Pyrogallol zusetzen. Das Mischen der beiden Lösungen muß möglichst im Absorptionsgefäß und vor Luft geschützt geschehen.

Noch wirkungsvoller soll folgende Lösung sein: 55 g Kaliumhydroxyd (in Stangen) in 102,5 ccm Wasser lösen und diese Lösung mit 65° in eine solche von 30 g Pyrogallol in 102,5 ccm Wasser von 40° eingießen.

III. b) O₂-Multi-Rapid wird fertig bezogen. Es nimmt etwa 16mal mehr Sauerstoff auf wie die üblichen Pyrogallollösungen. Außerdem ist die Absorptionsgeschwindigkeit größer.

Um die Aufnahmefähigkeit auf das Höchste zu steigern und damit Zeit zu sparen, empfiehlt es sich, bei Verwendung von O₂-Multi-Rapid eine neue Sauerstoffabsorptionspipette zu nehmen, welche an Stelle der üblichen Glasrohrfüllung, Stahlspäne von etwa 1 mm Blattbreite enthält. Der Absorptionsteil der Pipette wird hiermit ganz gefüllt. Die Stahlspäne vergrößern die Oberfläche gegenüber Glasröhren ganz gewaltig. Sie füllen die Pipette ganz aus, so daß auch schon die ersten Kubikzentimeter Gas große Oberflächen vorfinden. Durch ihre Windungen halten die Späne die Absorptionslösung viel fester wie Glasröhren, so daß im ganzen Gasraum auch immer Absorptionsmittel vorhanden ist, während dies bei den Glasröhren abfließen kann und sich dann jeweils dem Gas nur eine kleine und erschöpfte Oberfläche darbietet.

Weiter empfiehlt es sich, *schnell* überzuleiten und das Gas lieber 10—15 Sekunden in der Pipette zu lassen. Je schneller übergeleitet wird, desto mehr Flüssigkeit befindet sich noch auf den Stahlspänen.

IV. Kupfer(I)chlorid (10):

Mutterlösung: 400 g Kupfer(I)chlorid und 500 g Ammoniumchlorid in 1500 ccm Wasser lösen. Zur besseren Haltbarkeit werden der Lösung Kupferspäne zugesetzt.

Gebrauchslösung: 45 ccm der Mutterlösung werden mit 160 ccm 10proz. Ammoniak gemischt und dann zur Absorption verwendet.

Berechnung des Heizwertes: Der Heizwert eines Gasgemisches wird durch Addition der Heizwertanteile¹ der einzelnen Bestandteile an H₂, CO usw. nach folgender Formel berechnet:

$$\begin{array}{rcl}
 Ho = & 3050 \cdot H_2 & Hu = 2570 \cdot H_2 \\
 & + 3020 \cdot CO & + 3020 \cdot CO \\
 & + 25000 \cdot C H_{2n} & + 17000 \cdot C_n H_{2n} \\
 & + 9520 \cdot CH_4 & + 8550 \cdot CH_4 \\
 & + 15290 \cdot C_2H_4 & + 14320 \cdot C_2H_4 \\
 & + 16820 \cdot C_2H_6 & + 15370 \cdot C_2H_6
 \end{array}$$

Bemerkungen

(1) Das Ansäuern soll verhindern, daß die Sperrflüssigkeit durch ein oft unvermeidliches Eindringen von alkalischer Absorptionsflüssigkeit alkalisch wird und dann durch chemische Bindung von Kohlensäure Fehler entstehen können. Um ein Alkalisichwerden der Lösung auf jeden Fall sofort zu bemerken, empfiehlt sich auch noch ein Zusatz von einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung.

(2) Das zu untersuchende Gas muß vor der Untersuchung möglichst auf Zimmertemperatur gebracht und die Absorption nicht unter 15° C ausgeführt werden. Ebenso sollen sämtliche Ablesungen in gleichen Zeiträumen erfolgen.

Gasproben dürfen nicht in Metallgefäßen aufbewahrt werden, weil sich das Gas in ihnen stark verändert. Die Kohlensäure vermindert sich und Gase, die ursprünglich keinen Wasserstoff enthalten, zeigen nach der Aufbewahrung in Metallgefäßen erhebliche Mengen desselben. Die Entstehung ist durch den Kohlensäureangriff auf das Metall und bei verzinnnten Gefäßen auf die Bildung eines galvanischen Elementes zwischen Eisen/Zinn und feuchter Kohlensäure zurückzuführen. Man muß also zur Aufbewahrung der Gasproben Glasgefäße benutzen.

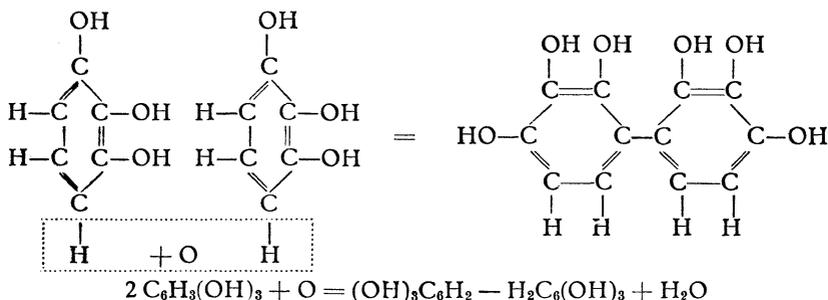
(3) Natronlauge wird wegen der Schwerlöslichkeit des sich bildenden Natriumcarbonates nicht verwendet.

(4) Die schweren Kohlenwasserstoffe lagern sich an Schwefelsäure an. So bildet sich aus Äthylen C₂H₄ Athionsäure C₂H₆S₂O₇ aus

¹ Siehe DIN DVM 1872.

Benzol C_6H_6 , Benzolsulfosäure $C_6H_6SO_3$, aus Acetylen C_2H_2 , Acetylschwefelsäure $C_2H_4SO_4$.

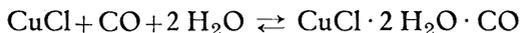
(5) Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$ nimmt Sauerstoff auf, indem unter Aboxydation je eines Wasserstoffatoms zwei Benzolkerne zu Hexaoxydiphenyl zusammentreten:



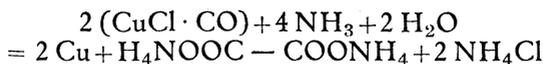
Mit Ätznatron bereitete Lösungen absorbieren wesentlich langsamer. Alle Pyrogallollösungen entwickeln Kohlenoxyd, besonders bei Gasgemischen mit mehr als 20—25 % Sauerstoff, und zwar um so mehr, je langsamer das Gas durch die Absorptionslösung perlt. Bei technischen Analysen kann die geringe Menge entstandenen Kohlenoxyds vernachlässigt werden. Die Lösungen müssen vor Einfüllung in den Apparat stets frisch gefertigt werden, können also nicht einer Vorratsflasche entnommen werden.

O_2 -Multi-Rapid spaltet auch bei sauerstoffreichen Gasgemischen kein Kohlenoxyd ab. Vorteilhaft ist es, daß diese Lösung fertig bezogen werden kann und längere Zeit haltbar ist.

(6) Die Absorption erfolgt in salzsaurer Lösung nach folgender Gleichung:



Es besteht also ein Gleichgewicht zwischen diesen Körpern. Daher können gebrauchte, an $CuCl \cdot CO$ reiche Lösungen infolge Dissoziation der Kupfer(I)kohlenoxydverbindung, an kohlenoxydarme Gasgemische Kohlenoxyd abgeben. Die Absorption des Kohlenoxydes wird praktisch quantitativ, wenn man in ammoniakalischer Lösung die leicht dissoziierbare Kupfer(I)chloridkohlenstoffverbindung durch eine sekundäre Reaktion dauernd entfernt.



Da von gebrauchten alten ammoniakalischen Kupfer(I)chloridlösungen leicht Kohlenoxyd abgegeben werden kann, absorbiert man die Haupt-

menge des Kohlenoxydes in einer gebrauchten, die letzten Anteile in einer frischen Lösung.

Ammoniakalische Kupfer(I)chloridlösungen absorbieren neben Kohlenoxyd auch schwere Kohlenwasserstoffe und Sauerstoff, daher müssen diese Bestandteile entfernt werden, ehe man die Bestimmung des Kohlenoxyds ausführt, und die Lösung muß möglichst unter Luftabschluß hergestellt werden.

(7) Die Temperatur des Quarzröhrchens darf 300° nicht überschreiten, da bei 300° bereits die Verbrennung des Methans beginnt.

(8) Bei heller Rotglut wird vom Kupferoxyd Sauerstoff abgespalten, bei dunkler Rotglut wird der zur Verbrennung nicht benötigte Sauerstoff vom reduzierten Kupfer wieder aufgenommen.

Um das Kupferoxyd zu regenerieren, muß man nach jeder Gasanalyse über das glühende Kupferoxyd sechs- bis siebenmal Luft leiten, so daß das bei der Verbrennung des Wasserstoffs und Methans reduzierte Kupferoxyd wieder restlos oxydiert wird. Anschließend muß der unverbrauchte Luftsauerstoff entweder in Pyrogallollösung absorbiert oder die gesamte Apparatur mit Stickstoff gefüllt werden.

(9) Durch Alkohol gereinigtes Ätzkali absorbiert auch schwere Kohlenwasserstoffe, z. B. Benzol.

(10) Statt Kupfer(I)chloridlösung kann auch eine Kupfer(I)-sulfatlösung verwendet (z. B. 10 g β -Naphthol, 5 g Kupfer(I)oxyd, 95 ccm konz. Schwefelsäure mit 5 ccm Wasser in der Kälte auflösen).

Speise- und Kesselwasser-Untersuchung

1. Alkalität. a) Speise- und Kesselwasser. 100 ccm Speisewasser (bei Kesselwasser entsprechend weniger) werden im 300-ccm-Erlenmeyerkolben mit zwei bis drei Tropfen Phenolphthalein versetzt und mit $n/_{10}$ -Salzsäure bis zum Verschwinden der roten Farbe titriert. Die verbrauchten Kubikzentimeter ergeben den Wert p .

In die farblose Probe gibt man zwei Tropfen Methylorange und setzt weiter $n/_{10}$ -Salzsäure zu, bis die gelbe Färbung in orange umschlägt. Die jetzt verbrauchten Kubikzentimeter werden zu dem „ p “ Wert addiert und ergeben so den „ m “-Wert.

$$(2p - m) \cdot 40 = \text{mg/l Ätznatron,}$$

$$(m - p) \cdot 106 = \text{mg/l Soda.}$$

Sollte m größer sein als $2p$, so enthält das Wasser kein Ätznatron, sondern nur Soda und Natriumhydrogencarbonat, deren Berechnung auf folgende Weise geschieht:

$$106 \cdot p = \text{mg/l Soda}$$

$$(m - 2p) \cdot 84 = \text{mg/l Natriumhydrogencarbonat.}$$

Sollte $p = 0$ sein, so ist keine Soda vorhanden und nur die letzte Formel dient zur Berechnung des Hydrogencarbonats.

Wenn das Wasser Phosphat enthält, muß die Alkalität desselben bei der Ausrechnung des Natronlaugegehaltes berücksichtigt werden, und zwar wird für 10 mg/l P_2O_5 0,2 ccm vom *p*- und 0,4 ccm vom *m*-Wert abgezogen. Bei höherem P_2O_5 -Gehalt entsprechend mehr.

Aus den gefundenen Werten für Natronlauge und Soda kann man die „Natronzahl“ nach folgender Formel errechnen.

$$\text{Natronzahl} = \text{NaOH} + \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{4,5} \text{ mg/l}$$

Bei Anwesenheit von Trinatriumphosphat und Natriumsulfit gilt folgende Berechnungsart:

$$\text{Natronzahl} = \text{NaOH} + \frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{4,5} + \frac{\text{Na}_2\text{SO}_3}{4,5} + \frac{\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}}{1,5} \text{ (mg/l)}$$

In dieser Formel sind insofern Ungenauigkeiten vorhanden, als es nicht recht klar ist, warum Natriumsulfit in bezug auf Alkalität der Soda gleichgestellt wird. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß zur Erreichung der Natronzahl der Gehalt an Sulfit und Phosphat im Kesselwasser bestimmt werden muß.

Nach Überlegungen bei der I.G.¹ genügt es vollständig, wenn man den Alkalitätscharakter als solchen feststellt, d. h. den Laugegehalt, wie er durch das Vorhandensein der Natronlauge und die Spaltung der übrigen Salze entstanden ist. Hierfür wurde der Begriff „Alkalitätszahl“ eingeführt. Sie wird dadurch erhalten, daß man den *p*-Wert mit 40 multipliziert.

$$\text{Alkalitätszahl} = p \cdot 40.$$

b) Rohwasser. Dieses enthält normalerweise keine Soda und gibt daher mit Phenolphthalein keine Rotfärbung. Man titriert unter Zusatz von Methylorange und errechnet aus dem Verbrauch der $n/_{10}$ Salzsäure durch Multiplikation mit 2,8 die Karbonathärte.

2. Härte. Zur Bestimmung der Gesamthärte können die zur Alkalitätsbestimmung verwendeten 100 ccm Wasser weiter benutzt werden. Man gibt noch etwa 1 ccm $n/_{10}$ -Salzsäure sowie etwas Bromwasser zu, um die Indikatoren zu zerstören, und erhitzt zum Sieden. Nachdem das Brom und die aus den Karbonaten durch die Salzsäure freigewordene Kohlensäure verkocht sind, wird die Probe abgekühlt, mit fünf bis zehn Tropfen Phenolphthalein versetzt, mit $n/_{10}$ Natronlauge schwach alkalisch gemacht und tropfenweise $n/_{10}$ Salzsäure zugegeben, bis die Rosafärbung verschwindet. In der so vorbereiteten Lösung wird sofort die Härte mit $n/_{10}$ Kaliumpalmitatlösung festgestellt. Diese wird so lange zugegeben, bis die Lösung einen äußerst schwachen rosa Farbton

¹ A. f. W. 1937 Nr. 8, S. 209.

annimmt. Da dieser Umschlag sehr schwer zu erkennen ist, titriert man weiter, bis die Färbung deutlich rosa ist. Von den jetzt verbrauchten Kubikzentimetern zieht man 0,3 ccm ab und erhält den wahren Verbrauch, der mit 2,8 multipliziert, die Gesamthärte angibt.

Resthärten unter 0,1° d. H. werden mit verdünnter Seifenlösung nach Boutron-Boudet bestimmt¹.

Aus der Gesamthärte ergibt sich durch Subtraktion der Karbonathärte die Nichtkarbonathärte.

3. Phosphatgehalt. 10 ccm des Wassers werden in einem Reagenzglas mit etwa 0,3 g Kochsalz und drei Tropfen einer Sulfatmolybdänlösung (1) versetzt und umgeschüttelt. Nach Zugabe von geraspeltem Zinn oder Zinnfolie (2) (letztere reagiert langsamer) wird bei Anwesenheit von Phosphat die Lösung blau gefärbt. Nach etwa 3 Minuten vergleicht man die Farbe im Phosphatkolorimeter² (3) oder mit Hilfe frisch hergestellter Vergleichslösungen (4). Wird der höchste Farbwert erreicht oder sogar überschritten, so muß die Bestimmung mit entsprechend verdünntem Untersuchungswasser wiederholt werden. Das Kolorimeter gibt gewöhnlich P_2O_5 an.

Durch Multiplikation mit 5 erhält man den Gehalt an Trinatriumphosphat: $Na_3PO_4 \cdot 10 H_2O$.

B e m e r k u n g e n

(1) Zur Herstellung der Sulfatmolybdänlösung werden 100 ccm einer wässrigen 10proz. Ammonium-Molybdatlösung mit 300 ccm einer 50 Vol.-proz. Schwefelsäure gemischt. Die Lösung wird nach längerem Stehen schwach blau. Durch Zugabe von $n/_{10}$ Permanganat kann sie entfärbt werden.

(2) Die Reihenfolge muß eingehalten werden.

(3) Das Phosphatkolorimeter hat 5 verschiedene Farbfelder, von denen das schwächste 1 mg/l P_2O_5 bzw. 5 mg/l $Na_3PO_4 \cdot 10 H_2O$ entspricht. Das nächste 2 mg/l P_2O_5 bzw. 10 mg/l $Na_3PO_4 \cdot 10 H_2O$ bis zum stärksten Feld, welches 5 mg/l P_2O_5 bzw. 25 mg/l $Na_3PO_4 \cdot 10 H_2O$ gleichkommt. Bei Benutzung des Energiekolorimeters ist auf ganz genaue Einhaltung der angegebenen Mengen zu achten. Nötigenfalls ist entsprechend zu verdünnen.

(4) Die Vergleichslösung erhält man durch Auflösen von 14,73 g chemisch reinem, saurem Natriummammonphosphat ($NaH_2NH_4PO_4 \cdot 4 H_2O$) in 1 l 3proz. Kochsalzlösung. Jeder Kubikzentimeter dieser Lösung entspricht 5 mg P_2O_5 . Durch entsprechende Verdünnung lassen sich auch niedriger konz. Lösungen erzielen. Diese Lösungen werden gleichzeitig und genau so wie die zu untersuchende Wasser-

¹ Kesselbetrieb.

² Hersteller: Ostwald Energie G. m. b. H., Großbothen i. S.

probe behandelt. Ihre Haltbarkeit ist nur begrenzt, da sie bereits nach 20 Minuten zu verlassen beginnen.

4. Sauerstoffgehalt¹. Die Sauerstoffbestimmung kann naturgemäß nur dann richtige Werte liefern, wenn das Wasser bei der Entnahme verhindert wird, Sauerstoff aufzunehmen. Zu diesem Zweck verwendet man etwa 250 ccm fassende Flaschen mit eingeschliflenen Stopfen, die schräg abgeschnitten sind. Das Volumen der Flaschen muß genau bekannt sein.

Mit Hilfe eines Schlauches, der bis zum Boden der Flasche reicht, wird das Wasser in die Flasche gefüllt. Man läßt so lange überlaufen, bis sich der Inhalt der Flasche fünf- bis sechsmal erneuert hat. Jetzt entfernt man langsam den Schlauch und gibt unbeachtet des überlaufenden Wassers mit Hilfe langstieliger Pipetten zuerst 3 ccm Mangan(II)chloridlösung (1) und dann 3 ccm jodkaliumhaltige Natronlauge (2) auf den Boden des Gefäßes (3). Man verschließt die Flasche mit dem vorher angefeuchteten Stopfen und schüttelt kräftig um (4).

Nach $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde, während welcher der Niederschlag im Dunkeln abgesehen hat, kann die Bestimmung beendet werden. Man gießt die klare Flüssigkeit in einen 500-ccm-Erlenmeyerkolben, löst den in der Flasche verbleibenden Niederschlag mit 5 ccm Phosphorsäure 1,7 und bringt die jetzt klare Lösung unter dreimaligem Nachspülen mit destilliertem Wasser verlustlos in den Titrierkolben. Man gibt noch 1 ccm einer 10proz. Jodkaliumlösung und 5 ccm Jodzinkstärkelösung hinzu und titriert die jetzt blaue Lösung mit $\frac{n}{100}$ Natriumthiosulfatlösung auf farblos. Der Sauerstoffgehalt errechnet sich wie folgt:

Das Volumen der Flasche abzüglich der 3 ccm Mangan(II)chloridlösung und der 3 ccm Natronlauge, sei V , die verbrauchten Kubikzentimeter $\frac{n}{100}$ Thiosulfat = n . Der Sauerstoffgehalt des Wassers ist dann $\frac{n \cdot 0,08 \cdot 1000}{V}$ oder $\frac{80 n}{V}$ mg/l.

B e m e r k u n g e n

(1) Mangan(II)chloridlösung: 10 g kristallisiertes Mangan(II)-chlorid in 100 ccm Wasser.

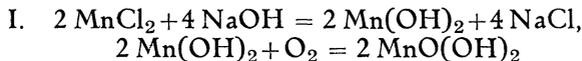
(2) Jodkaliumhaltige Natronlauge: 100 ccm 50 proz. Natronlauge + 10 g Kaliumjodid.

(3) Die Reihenfolge ist wichtig, denn wenn zuerst Natronlauge zugegeben wird, findet man leicht zu wenig Sauerstoff.

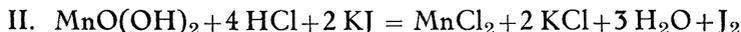
¹ Sauerstoffbestimmung ohne Verwendung von KJ; siehe Angew.Chemie 1940, S. 235.

(4) Schnelles Arbeiten ist bei der Zugabe der Chemikalien unbedingt erforderlich, da weitgehend entgastes Kesselspeisewasser mit großer Schnelligkeit Luftsauerstoff aufnimmt.

(5) Der chemische Vorgang ist hierbei folgender: Durch die Natronlauge wird aus dem Mangan(II)chlorid weißes Mangan(II)hydroxyd gefällt, das durch den Sauerstoff zu braunem Manganoxyhydrat oxydiert wird:



Man kann aus dem mehr oder weniger braun gefärbten Niederschlag die Höhe des Sauerstoffgehaltes abschätzen. Dieser scheidet beim Lösen in Salzsäure aus dem vorhandenen Jodkalium eine dem Sauerstoff entsprechende Menge Jod aus:



Vierter Teil

Lösungen

Bereitung und Titerstellung der Lösungen zur Maßanalyse

1. Arsenige Säure zur Manganbestimmung nach Smith in Stahl und Leichtmetall

4 g Natriumhydrogencarbonat werden in heißem Wasser gelöst und in die heiße Lösung nach und nach 2 g arsenige Säure eingetragen. Nach dem Abkühlen wird auf 2 l aufgefüllt.

Zur Titerstellung werden 0,2 g Stahl bzw. Aluminium von bekanntem Mangangehalt genau so behandelt wie die zu untersuchende Probe. Den Mangangehalt des Vergleichsstahles bestimmt man entweder nach Volhard oder man bezieht vom Materialprüfungsamt Berlin-Dahlem sog. Normalstahl mit einem Mangangehalt von etwa 1 %.

Der Mangangehalt der zur Titerstellung benutzten Aluminiumlegierung wird ebenfalls nach Volhard bestimmt. Neuerdings kann man auch Aluminiumlegierungen mit Analysenangabe von der Fa. Dujardin, Düsseldorf, beziehen. Die Berechnung der arsenigen Säure gestaltet sich wie folgt:

Der Mangangehalt der Vergleichsprobe sei z. B. 1,01 %, der Verbrauch an arseniger Säure 6,0 ccm, so entspricht 1 ccm $\frac{1,01}{6} = 0,168$ % Mangan. Dies gilt naturgemäß nur, wenn sowohl von der Vergleichs- als auch von der zu untersuchenden Probe gleiche Gewichtsteile eingewogen werden.

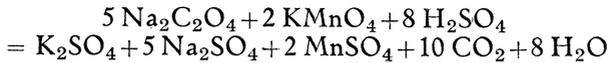
2. Kaliumpermanganatlösung zur Titration von Chrom, Eisen, Mangan, Vanadin, Calciumoxalat

Man löst 31,61 g Kaliumpermanganat in 10 l ausgekochtem Wasser auf. Die Lösung wird in einer mit Glasstopfen versehenen braunen Flasche, vor Licht geschützt, aufbewahrt. Die Titerstellung wird erst nach 8–14 Tagen vorgenommen, da erst nach dieser Zeit keine Veränderung der Lösung mehr auftritt (1).

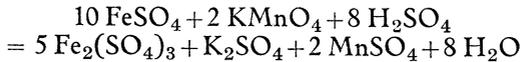
Titerstellung mit Natriumoxalat (2)

Man löst dreimal 0,25 g im 1000-ccm-Erlenmeyerkolben in etwa 300 ccm ausgekochtem Wasser, fügt 30 ccm verdünnte Schwefel-

säure (3) hinzu, erwärmt auf 70° und titriert mit Kaliumpermanganat möglichst rasch, bis die Lösung schwach rot wird. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Aus der Formel für die Oxydation des Eisen(II)sulfates durch Kaliumpermanganat:



geht hervor, daß 2 $\text{KMnO}_4 = 10 \text{Fe}$ entsprechen.

Aus der ersten Formel ergibt sich, daß 2 Moleküle KMnO_4 5 Molekülen $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ entsprechen, folglich auch 5 Moleküle $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 10$ Molekülen Fe oder 670,0 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = 558,4 \text{Fe}$ oder

$$1 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \frac{558,4}{670,0} = 0,8334 \text{Fe}$$

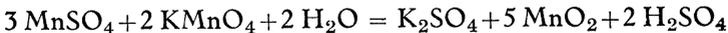
Der *Eisentiter* (4) ergibt sich demnach aus:

$$\frac{\text{Einwaage} \times 0,8334}{\text{ccm KMnO}_4} = \text{g Fe, welche 1 ccm KMnO}_4$$

Lösung entsprechen; z. B. 0,25 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ verbrauchen 37,3 ccm KMnO_4

$$\text{also } \frac{0,25 \cdot 0,8334}{37,3} = 0,005585 \text{ g Fe}$$

Der *Mangantiter* ergibt sich aus der ersten Gleichung:

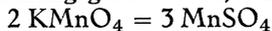


Aus der zweiten Gleichung:



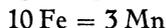
folgt: 2 $\text{KMnO}_4 = 10 \text{FeSO}_4$

Aus der ersten Gleichung geht hervor, daß



sind.

Aus den beiden Gleichungen ergibt sich daher



Nach dem Einsetzen der Atomgewichte erhält man: $10 \times 55,84$ Gewichtsteile Fe = $3 \times 54,93$ Gewichtsteile Mangan. Demnach entspricht

1 Gewichtsteil Fe = $\frac{164,79}{558,4} = 0,2951$ Gewichtsteilen Mangan. Man

muß also den Eisentiter des Kaliumpermanganats mit 0,2951 multi-

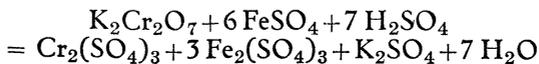
plizieren, um den Mangan-titer zu bekommen. Bei der Bestimmung größerer Mengen von Mangan nach der Volhard-Methode ist es besser, den Titer mit Kaliumpermanganat zu stellen, dessen Mangan-gehalt gewichtsanalytisch wie folgt bestimmt wird:

0,4 g Kaliumpermanganat werden in einer Porzellanschale mit wenig Wasser gelöst. Nach Zugabe von 4 ccm Salzsäure 1,19 wird die Lösung auf dem Wasserbad zur Trockne eingedampft. Den Eindampfrückstand löst man in 100 ccm Wasser und versetzt mit 2 g festem Ammoniumchlorid. Die Lösung wird zum Sieden erhitzt und mit einem Überschuß einer 25proz. Dinatriumphosphatlösung gefällt, schwach ammoniakalisch gemacht und gekocht, bis der Niederschlag sich zusammenballt. Das ausgefällte Manganammoniumphosphat wird abfiltriert, durch 11-cm-Weißbandfilter mit kaltem, schwach ammoniakalischem Wasser gewaschen, im Platintiegel mit dem Filter naß verascht und vor dem Gebläse stark geglüht. Die Auswaage mit 0,3871 multipliziert ergibt Gramm Mangan.

Zur Titerstellung der Kaliumpermanganatlösung werden 1,5 g Kaliumpermanganat, dessen Mangangehalt auf obige Weise bestimmt wurde, in einer Porzellanschale in wenig Wasser gelöst. Nach allmählichem Zusatz von 15 ccm Salzsäure 1,19 wird die Lösung schwach gekocht, bis sie klar und das Chlor vollständig verflüchtigt ist. Nach dem Erkalten wird die Lösung in einem 500-ccm-Meßkolben aufgefüllt, durchgeschüttelt und je 100 ccm zur Titration verwendet. Diese führt man in einem 1000-ccm-Erlenmeyerkolben aus, in dem man zunächst die abgenommenen 100 ccm mit 300 ccm Wasser verdünnt, zum Kochen erhitzt und einen kleinen Überschuß von Zinkoxydmilch hinzugibt. Die kochend heiße Lösung wird mit der einzustellenden Permanganatlösung unter kräftigem Schütteln bis zur Rotfärbung titriert. Bei einer zweiten Titration läßt man den größten Teil der bei der ersten Titration benötigten Permanganatlösung auf einmal zufließen und bestimmt durch tropfenweisen Zusatz der Titerflüssigkeit den Endpunkt. Bei der dritten Titration muß die Rotfärbung bei Zugabe der bei der zweiten Abnahme festgestellten Kubikzentimeterzahl erfolgen. Der Titer der Permanganatlösung errechnet sich:

$$\frac{\text{Mangangehalt der Einwaage}}{\text{Verbrauchte ccm Permanganatlösung}} = \text{g Mangan.}$$

Den Chromtiter erhält man nach folgender Überlegung: Setzt man zu einer Lösung von Chromsäure Eisen(II)salzlösung, so findet schon in der Kälte eine Reduktion der Chromsäure zu Chromoxyd und eine Oxydation des Eisen(II)salz zu Eisen(III)salz statt.



Nach dieser Gleichung entsprechen



Nach dem Einsetzen der Atomgewichte erhält man:

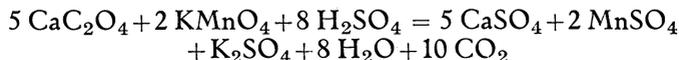
$$1 \times 52,01 \text{ Cr} = 3 \cdot 55,84 \text{ Fe}$$

Man erhält also den Titer der Kaliumpermanganatlösung für Chrom, wenn man ihren Titer für Eisen multipliziert mit

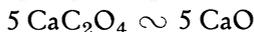
$$\frac{52,01}{3 \cdot 55,84} = 0,31$$

Zur Errechnung des *Vanadintiters* wird der Eisentiter mit 0,9124 multipliziert. Es empfiehlt sich jedoch, den Titer auch unter Verwendung reiner Vanadinsäure zu kontrollieren, um gleichzeitig den schlecht zu erkennenden Titrationsendpunkt kennenzulernen.

Benutzt man die Permanganatlösung auch zur Titration von Calciumoxalat, so multipliziert man die verbrauchten Kubikzentimeter mit dem halben Eisentiter, der stöchiometrisch richtig mit 0,502 eingesetzt wird, denn



oder



An weiter oben stehenden Gleichungen ergibt sich:

$$5 \text{ CaO} : 10 \text{ Fe} = 56,08 : 55,84.$$

Ein Titer, der 10 Fe anzeigt, entspricht demnach 5 CaO. Da die Molekulargewichte fast gleich liegen, kann man mit dem halben Eisentiter rechnen, ohne die Fehlergrenze wesentlich zu überschreiten.

Zusammenfassung:

$$\begin{aligned} \text{Eisentiter} \times 0,2951 &= \text{Titer für Mn,} \\ &\times 0,3100 = \text{Titer für Cr,} \\ &\times 0,9124 = \text{Titer für V,} \\ &\times 0,502 = \text{Titer für CaO.} \end{aligned}$$

B e m e r k u n g e n

(1) In den ersten Tagen ändert sich der Titer der Lösung, weil das beim Lösen verwendete destillierte Wasser stets Spuren von organischen Substanzen enthält. Nach 8—14 Tagen sind diese vom Permanganat oxydiert und die Lösung verändert sich nicht mehr.

(2) Das nach der Vorschrift von Sörensen hergestellte Natriumoxalat enthält nur Spuren von Feuchtigkeit und ist, sorgfältig aufbe-

wahrt, unbegrenzt lange haltbar. Um die Feuchtigkeit zu entfernen, genügt ein zweistündiges Trocknen im Trockenschrank bei 105° und Erkaltenlassen im Exsikkator.

(3) Wichtig ist, daß die Lösung eine genügende Menge freier Schwefelsäure enthält, um die Ausscheidung von Mangansuperoxyd zu verhindern. Sollte die Lösung während des Titrierens eine bräunliche Farbe annehmen, fehlt es an Schwefelsäure.

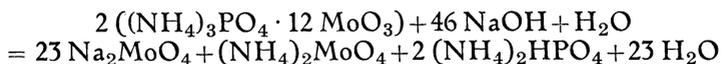
(4) Es ist nicht angängig, den aus dem Oxalat errechneten Eisentiter ohne weiteres dem Reinhardtschen Titrationsverfahren zugrunde zu legen. Zur Titration größerer Mengen Eisen nach Reinhardt muß der Titer der Permanganatlösung mit Eisenoxyd (pro Analyse) gestellt werden. Hierzu werden 0,2 g des bei 120° getrockneten Pulvers in 30 ccm Salzsäure 1,19 auf der Heizplatte gelöst und genau wie die Eisenbestimmung im Rotguß behandelt. Der Titer errechnet sich:

$$0,2 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = \frac{0,1399 \text{ g Fe}}{\text{ccm KMnO}_4}$$

3. Natronlauge und Schwefelsäure für die Phosphorbestimmung

Die für die Phosphorbestimmung verwendete Natronlauge bzw. Schwefelsäure erhält man durch Verdünnen von 500 ccm $\frac{1}{10}$ n-Natronlauge bzw. $\frac{1}{10}$ n-Schwefelsäure mit 2200 ccm Wasser. Oder besser 250 ccm $\frac{2}{10}$ n-Lösungen auf 2700 ccm auffüllen.

Aus der Gleichung:



folgt:

$$2 \text{ P} = 46 \text{ NaOH}$$

oder

$$2 \times 31,02 = 46 \times 40,00$$

Da eine $\frac{1}{10}$ n-NaOH 40 g NaOH im Liter enthält, so entspricht 1 l $\frac{1}{10}$ n-NaOH demnach $\frac{2 \cdot 31,02}{46} = 1,3487$ g P, 1 ccm $\frac{1}{10}$ n-NaOH also 0,001349 g P. 1 ccm nach obiger Vorschrift bereitete Natronlauge entspricht dann

$$\frac{500 \cdot 0,0013487}{2700} = 0,000249 \text{ g P}$$

oder 1 ccm = 0,025 % P.

Um den Titer zu kontrollieren, benutzt man entweder einen Normalstahl, dessen Phosphorgehalt bekannt ist, oder ein Phosphorsalz,

z. B. $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$. 1 g dieses Phosphorsalzes löst man in einem 1000-cm-Meßkolben, füllt zur Marke auf, nimmt dreimal 50 ccm ab, neutralisiert mit Ammoniak, macht schwach salpetersauer und fällt den Phosphor genau wie bei der Phosphorbestimmung im Stahl.

Aus dem Verbrauch an Natronlauge läßt sich nun der Wirkungswert derselben wie folgt berechnen:

$$1 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \text{ enthält } 0,23457 \text{ g P}$$

Zum Titrieren werden 0,05 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ verwendet: dieselben enthalten $0,23457 \times 0,05 = 0,011728$ g P.

Der Verbrauch an NaOH sei z. B. 47 ccm, dann entsprechen

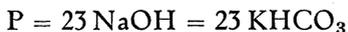
$$47 \text{ ccm NaOH} = 0,011728 \text{ g P,}$$

$$1 \text{ ccm NaOH} = 0,011728 : 47 = 0,0002495 \text{ g P}$$

$$\text{oder } 1 \text{ ccm NaOH} = 0,02495 \% \text{ P.}$$

Von der richtigen Stärke der Schwefelsäure überzeugt man sich mit Hilfe der Natronlauge, indem man 25 ccm Lauge mit der zu prüfenden Schwefelsäure unter Zusatz von Phenolphthalein titriert.

Man kann aber auch zur Titration der Schwefelsäure Kaliumhydrogenkarbonat verwenden; denn aus der Gleichung



ergibt sich

$$30,98 \cdot 23 \cdot 100,104 = 2302,6$$

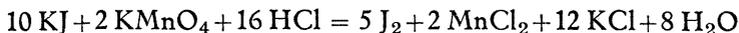
$$1 \text{ g KHCO}_3 = \frac{30,98}{2302,6} = 0,01345 \text{ g P}$$

Man erhält den Titer der Säure für Phosphor, indem man ihren Titer für Kaliumhydrogencarbonat mit 0,01347 multipliziert.

Das Kaliumhydrogencarbonat wird durch Trocknen im Exsikkator, der mit Chlorcalcium beschickt und mit Kohlensäure gefüllt ist, erhalten und in wässriger Lösung bei Anwesenheit von Methylorange als Indikator mit der Säure kalt titriert. Zum Austreiben der Kohlensäure kocht man auf, läßt abkühlen und beendet die Titration.

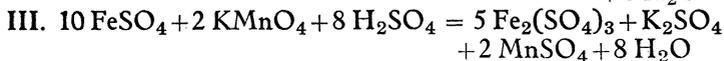
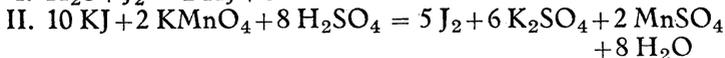
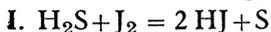
4. Natriumthiosulfatlösung für die Schwefelbestimmung

Man löst 151,22 g Natriumthiosulfat in 10 l ausgekochtem Wasser (1). Hebt in gut verschlossener Flasche auf und stellt nach 8 bis 14 Tagen den Titer mit Kaliumjodid. Zu diesem Zweck löst man 1–2 g Kaliumjodid in wenig Wasser, versetzt mit 10 ccm verdünnter Salzsäure (2) und läßt aus der Permanganatbürette genau 25 ccm zufließen.



Das ausgeschiedene Jod titriert man unter Zugabe von Stärkelösung mit der einzustellenden Thiosulfatlösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung.

Aus den Gleichungen:



ist folgendes zu ersehen.

1. Aus I. $2 \text{J} = 1 \text{S}$.

2. Aus II. $2 \text{KMnO}_4 = 10 \text{J}$.

3. Aus III. $2 \text{KMnO}_4 = 10 \text{Fe}$.

Aus II und III folgt auf Grund mathematischer Gesetze, daß

$$10 \text{J} = 10 \text{Fe}$$

bzw.

$$2 \text{J} = 2 \text{Fe}$$

da entsprechend Gleichung I

$$2 \text{J} = 1 \text{S}$$

gilt aber auch

$$2 \text{Fe} = 1 \text{S}$$

Durch Einsetzen der Atomgewichte erhält man:

$$2 \times 55,84 \text{ Gewichtsteile Fe} = 32,06 \text{ Gewichtsteile S}$$

$$111,68 \text{ Gewichtsteile Fe} = 32,06 \text{ Gewichtsteile S}$$

$$1 \text{ Gewichtsteil Fe} = \frac{32,06}{111,68} \text{ Gewichtsteile S}$$

$$1 \text{ Gewichtsteil Fe}$$

entspricht also $= 0,2870 \text{ Gewichtsteilen S}$.

Der Schwefeltiter der Thiosulfatlösung errechnet sich wie folgt: Angewandt 25 ccm Permanganatlösung, deren Fe-Titer 0,005585 sei, d. h. 1 ccm KMnO_4 entsprechen 0,005585 g Fe.

Es ist also

$$25 \cdot 0,005585 = 0,1396 \text{ g Fe}$$

oder da

$$1 \text{ Fe} = 0,2870 \text{ g S}$$

sind:

$$0,1396 \text{ g Fe} = 0,2870 \cdot 0,1396 \text{ g S}$$

$$0,1396 \text{ g Fe} = 0,04006 \text{ g S}$$

Der Verbrauch von Thiosulfat sei 40 ccm, dann entsprechen

$$1 \text{ ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{0,04006}{40} = 0,001001 \text{ g S}$$

Bei einer Einwaage von 1 g Stahl wäre also der Schwefelgehalt beim Verbrauch von 1 ccm = 0,001001 g S oder 0,1001 % S. Da man gewöhnlich 5 g Stahl bzw. Eisen einwägt, rechnet man den Titer gleich auf diese Einwaage um, erhält also dann $0,1001 : 5 = 0,0200$ als Titer für 1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bei einer Einwaage von 5 g.

Zusammengefaßt ergibt sich folgende Formel:

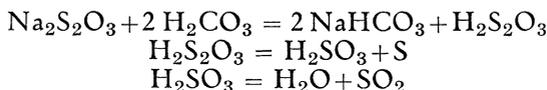
$$\text{S Titer} = \frac{\text{ccm KMnO}_4 \cdot \text{Fe Titer}}{\text{ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \frac{\text{Atomgewicht des S}}{2 \cdot \text{Atomgewicht des Fe}}$$

$$\text{S Titer bei 5 g Einwaage} = \frac{\text{ccm KMnO}_4 \cdot \text{Fe Titer}}{\text{ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot \frac{32,06}{111,68} \cdot \frac{100}{5}$$

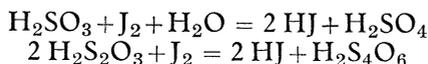
$$\text{Zusammengefaßt ergibt} \frac{\text{ccm KMnO}_4 \cdot \text{Fe Titer}}{\text{ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \cdot 5,74 = \% \text{ S}$$

B e m e r k u n g e n

(1) Eine mit völlig kohlenstoffreiem Wasser hergestellte Lösung ist sehr lange haltbar, ohne ihren Wirkungswert zu ändern. Da aber das destillierte Wasser stets Kohlensäure enthält, zersetzt sich die Natriumthiosulfatlösung nach folgender Gleichung:



Der Titer der Lösung wächst stetig, weil die entstehende schweflige Säure mehr Jod verbraucht als die Menge Thioschwefelsäure, aus der sie entstanden ist.

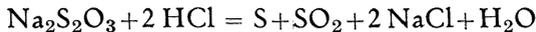


Man muß daher das zur Lösung verwendete destillierte Wasser durch Kochen von der Kohlensäure befreien. Zweckmäßig läßt man aber trotzdem die Lösung noch 8—14 Tage stehen, ehe man den Titer stellt. Nach dieser Zeit ist auch die im gekochten destillierten Wasser noch enthaltene Kohlensäure verbraucht, und die Lösung hält sich mehrere Monate lang ohne nennenswerte Veränderung.

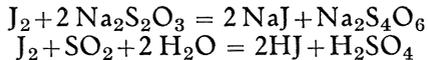
Trotzdem kann es vorkommen, daß sich der Titer der Thiosulfatlösung verändert. Das kann einmal darauf zurückzuführen sein, daß durch den Lebensprozeß gewisser Bakterien, der sog. Thiobakterien, das Thiosulfat unter Abscheidung von Schwefel über Sulfit in Sulfat umgewandelt wird. Die andere Ursache kann folgende sein: Fast in jedem destillierten Wasser sind Spuren von Kupfer enthalten. Dieses muß die Oxydation von Thiosulfat zu Tetrathionat katalysieren bzw. praktisch herbeiführen, und zwar in dem Maße, in welchem Kupfer(I)-

salz, das aus Kupfer(II)salz und Thiosulfat schnell entsteht, durch Luftsauerstoff zu Kupfer(II)salz rückoxydiert wird.

(2) Mit Natriumthiosulfat kann man Jod nur in saurer oder vollkommen neutraler Lösung titrieren. Bei Titration in saurer Lösung muß man darauf achten, daß die Lösung nicht zu viel freie Säure enthält, weil sonst leicht durch den Luftsauerstoff Jod aus der Jodwasserstoffsäure frei gemacht werden kann. Außerdem muß man beim Titrieren mit Thiosulfatlösung immer gut schütteln oder umrühren, um eine örtliche Zerlegung des Thiosulfates in Schwefel und schweflige Säure nach der Gleichung



zu vermeiden. Demgemäß würde unter diesen Umständen ein Mehrverbrauch von Jod eintreten, da die schweflige Säure doppelt soviel Jod verbraucht als Thiosulfat, aus dem sie entstanden ist.



5. Jodlösung für Schwefelbestimmung

Man löst 7,93 g Jodum resublimatum und die doppelte Menge Jodkalium (1) in möglichst wenig Wasser und füllt erst dann auf 1000 ccm auf, wenn sämtliches Jod in Lösung gegangen ist. Es ist dies unbedingt zu beachten, weil es sehr langwierig ist, Jod in einer verdünnten Jodkaliumlösung in Lösung zu bringen (2).

Zur Titerstellung titriert man 25 ccm Jodlösung unter Zusatz von 10 ccm verdünnter Salzsäure mit einer eingestellten Natriumthiosulfatlösung. Gegen Ende der Titration, wenn die gelbe Jodfarbe verschwindet, setzt man 5 ccm Stärkelösung zu (3) und titriert, bis die Lösung farblos ist. Ist die Jodlösung zu stark, wird sie mit Wasser verdünnt, ist sie dagegen zu schwach, gibt man etwas konz. Jodlösung hinzu bzw. man verdünnt die Thiosulfatlösung, bis sie mit der Jodlösung übereinstimmt. Man muß dann jedoch den Titer der Thiosulfatlösung neu stellen.

B e m e r k u n g e n

(1) Das Jodkalium dient nur als Lösungsmittel für das Jod.

(2) Zum Aufbewahren der Jodlösung benutzt man nur Flaschen aus braunem Glas, die man vor Licht geschützt aufbewahrt. Man muß auch das häufige Öffnen der Flasche vermeiden, da durch Verdampfen von Jod der Gehalt der Lösung sich vermindert.

(3) Man darf nie die Stärkelösung bei überschüssiger Jodlösung zusetzen, also etwa, wenn man mit der Titration beginnt und Thiosulfat aus einer Bürette zufließen läßt, da hierbei die Stärke vom Jod unter teilweisem Verbrauch von diesem in anders gefärbte Verbindungen zersetzt wird.

6. Cer(IV)sulfatlösung zur Eisenbestimmung

Das Äquivalentgewicht des $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ist gleich seinem Molekulargewicht, also 404,31.

a) $n/_{10}$ Lösung. 40,43 g Cer(IV)sulfat $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ werden in 500 ccm Wasser, denen 28 ccm Schwefelsäure 1,84 zugesetzt sind, gelöst; hierauf auf 1 l aufgefüllt.

b) $n/_{100}$ Lösung. 100 ccm der obigen Lösung werden mit $n/_{10}$ -Schwefelsäure auf 1 l aufgefüllt.

Titerstellung: Der Titer der Lösung wird mit Eisenoxyd als Ur-titersubstanz gestellt. Hierbei verfährt man genau wie bei der Eisenbestimmung mit Cer(IV)sulfat beim Rotguß beschrieben. Besonders ist auf gleiche Säurekonzentration zu achten.

Beispiel für $n/_{10}$ Lösung: 0,2 g Eisenoxyd verbrauchten 25,0 ccm Cer(IV)sulfatlösung.

$$\begin{array}{l} \text{Da} \\ \text{bzw.} \end{array} \quad \begin{array}{l} 2 \text{ Fe} = 1 \text{ Fe}_2\text{O}_3 \\ 2 \cdot 55,84 = 159,68 \text{ ist.} \end{array}$$

$$\text{Hieraus ergibt sich: } \frac{2 \cdot 55,84 \cdot 0,2}{159,68 \cdot 25,0} = 0,005595$$

$$\begin{array}{l} 1 \text{ ccm der } n/_{10} \text{ Lösung entspricht } 0,005595 \text{ Eisen, das sind bei } x \text{ g Ein-} \\ \text{waage} \end{array} \quad \frac{0,005595 \cdot 100}{x} = \% \text{ Eisen}$$

$$\begin{array}{l} \text{Bei der Titerstellung der } n/_{100} \text{ Lösung wägt man } 0,2 \text{ g Eisenoxyd} \\ \text{ein, füllt nach dem Lösen auf } 1000 \text{ ccm auf und nimmt zur Titration} \\ 50 \text{ ccm} = \frac{0,2 \cdot 50}{1000} = 0,01 \text{ g ab.} \end{array}$$

Zur Ausrechnung dieses Titers sind die entsprechenden Zahlen sinngemäß in obiges Beispiel einzusetzen.

7. Kaliumbromatlösung für Arsen- und Antimonbestimmung

Zur Herstellung von $n/_{10}$ Kaliumbromat werden 2,7835 g des bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salzes in 1000 ccm Wasser gelöst. 1 ccm dieser Lösung entspricht dann nach der Gleichung:

$$2 \text{ KBrO}_3 + 2 \text{ HCl} + 3 \text{ Sb}_2\text{O}_3 = 2 \text{ HBr} + 2 \text{ KCl} + 3 \text{ Sb}_2\text{O}_5$$

0,006088 g Antimon.

Der Titer für Arsen errechnet sich zu 0,003745 g Arsen.

8. Jodlösung für Arsen-, Antimon-, Zinn- und Pyritbestimmung

$n/_{10}$ Jodlösung wird erhalten, indem man 12,6920 g reines, sublimiertes Jod mit der doppelten Menge Kaliumjodid in 50 ccm Wasser löst und dann auf 1000 ccm auffüllt. Zur Titerstellung bereitet man sich eine Lösung, welche im Liter 1,32 g arsenige Säure enthält. Man löst zu diesem Zweck zunächst die arsenige Säure mit 10 g Natriumhydrogencarbonat in 100 ccm Wasser und verdünnt auf 1 l. 1 ccm dieser

Lösung entspricht 0,001 g Arsen. Zur Titerstellung nimmt man 10 ccm der arsenigen Säurelösung = 0,01 g Arsen und titriert mit der Jodlösung. 0,01 dividiert durch die Kubikzentimeterzahl Jodlösung ergibt den Titer der Jodlösung für Arsen.

1 ccm $n/10$ Jodlösung $\left. \begin{array}{l} 0,3745 \% \text{ As} \\ 0,6088 \% \text{ Sb} \\ 0,5935 \% \text{ Sn} \end{array} \right\} \begin{array}{l} \text{berechnet aus} \\ \text{SnCl}_2 + \text{J}_2 + 2 \text{HCl} \\ = \text{SnCl}_4 + 2 \text{HJ} \end{array}$

Benutzt man die Jodlösung auch zur Titration von Zinn in Weißmetall, so stellt man den Titer mit reinem Zinn. Zu diesem Zweck wägt man 2,5 g chemisch reines Zinn in einen 500-ccm-Meßkolben ein, fügt 60 ccm Salzsäure 1,19 hinzu und läßt am besten über Nacht in der Kälte lösen. Ist alles gelöst, füllt man zur Marke auf, schüttelt gut durch, entnimmt 100 ccm = 0,5 g, setzt Stärkelösung zu und titriert mit der einzustellenden Jodlösung. 0,5 dividiert durch die Kubikzentimeteranzahl Jodlösung ergibt den Titer für Zinn.

Zinntiter $\times 0,6311$ ergibt Arsentiter,
Zinntiter $\times 1,025$ ergibt Antimontiter.

Zubereitung der Lösungen

Betrifft: Neue Nomenklatur anorganischer Verbindungen

Die internationale Union für Chemie hat für die anorganischen Verbindungen eine sinngemäße Nomenklatur, ähnlich der in der organischen Chemie eingeführt. Die Eindeutigkeit des Namens ist dadurch nun auch in der anorganischen gegeben, wenn auch eine Silbenanhäufung damit verbunden ist.

Nachstehend eine Gegenüberstellung einiger neuer und alter Bezeichnungen:

Beispiele:

Ferrosulfat	= Eisen(II)sulfat
Natriumbicarbonat	= Natriumhydrogencarbonat
Ferricyankalium	= Trikaliumhexacyanoferrat
Ammoniumpersulfat	= Ammoniumperoxydisulfat
Manganoxyduloxyd	= Mangan(II, III)oxyd

Zur Einarbeitung sind in diesem Abschnitt die alten Namen in Klammern gesetzt.

Titerflüssigkeiten:

Arsenige Säure (As_2O_3) . . . 4 g Natriumhydrogencarbonat (Natriumbicarbonat) in heißem Wasser lösen, in die heiße Lösung 2 g arsenige Säure eintragen und auf 2 l verdünnen.

- Bariumhydroxyd 17 g auf 1000 ccm Wasser. Entstehen-
des BaCO_3 abfiltrieren.
(Ba(OH)_2) krist. $n/_{10}$
- Jod $n/_{10}$ für Arsen(J) D.A.B.6 12,6920 g und 25,384 Jodkalium in
wenig Wasser lösen und auf 1000
auffüllen.
- Jod (J) D.A.B. 6 7,93 g und 15,86 Jodkalium in wenig
Wasser lösen und auf 1000 ccm auf-
füllen.
für Schwefel nach dem Ent-
wicklungsverfahren
- Jod (J) D.A.B. 6 $n/_{100}$ für 1,2692 g und 2,5384 Jodkalium in we-
nig Wasser lösen und auf 1000 ccm
auffüllen.
Schwefel nach dem Ver-
brennungsverfahren
- Eisen(II)sulfat (FeSO_4) . . 27,8 g in 1000 ccm 10proz. H_2SO_4 .
rein $n/_{10}$ für Chrom
- Eisen(II)sulfat (FeSO_4) . . 16 g in 1000 ccm 10proz. Schwefel-
säure lösen.
für Vanadin bzw. Vanadin
und Chrom
- Kaliumbromat (KBrO_3) . . 2,7835 g in 1000 ccm Wasser.
pro analysi $n/_{10}$ für An-
timon
- Kaliumbromat K_2CrO_4 . . 1,4 g auf 1000 ccm Wasser.
für Molybdäntitration
- Kaliumcyanid (KCN) . . 13,22 g auf 2000 ccm Wasser.
reinst $n/_{10}$ für Nickel
- Kaliumpermanganat 25 g auf 1000 ccm Wasser
(KMnO_4) D.A.B. 6
- Kaliumpermanganat 32 g auf 10 l ausgekochtes Wasser.
(KMnO_4) pro analysi ca.
 $n/_{10}$
- Natronlauge (NaOH) . . . 500 ccm $1/_{1n}$ und 2200 ccm Wasser
D.A.B. 6 für Phosphor mischen oder 250 ccm $2/_{1n}$ auf 2700
ccm mit Wasser auffüllen.
- Natronlauge (NaOH) $n/_{20}$ 25 ccm $2/_{1n}$ auf 1000 ccm Wasser
für Schwefelbest. nach auffüllen.
Holthaus
- Natriumoxalat (COONa)₂ . 6,6997 g auf 1000 ccm Wasser.
D.A.B. 6, $n/_{10}$ für Chrom
- Oxalsäure (COOH)₂ D.A.B.6 12,5 g auf 1000 ccm Wasser.
- Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 15,1224 g lösen und mit 1000 ccm aus-
gekochtem Wasser verdünnen.
pro analysi
- Schwefelsäure für Phosphor . 500 ccm $1/_{1n}$ und 2200 ccm Wasser
(H_2SO_4) D.A.B. 6 mischen oder 250 ccm $2/_{1n}$ auf 2700
ccm mit Wasser auffüllen.

Titan(III)chlorid (TiCl_3) . . . 15—20 ccm einer 10—15proz. eisenfreien Titan(III)chloridlösung und 30 ccm Salzsäure 1,19 werden mit Wasser auf 1000 ccm aufgefüllt.

Diverse Lösungen:

Diammoniumhydrogensulfat . 100 g auf 1000 ccm Wasser.
(Ammondiphosphat)
[$(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$]

Ammoncarbonat 200 g auf 1000 ccm Wasser.
[$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$] pro anal.

Ammoniakalisches Ammon-
citrat 1100 g Zitronensäure werden in Wasser gelöst, dazu kommen 4380 ccm Ammoniak (0,91), dann wird auf 10 l aufgefüllt.

Ammonchlorid (NH_4Cl) . . . 300 g auf 1000 ccm Wasser.
pro anal.

Ammonnitrat (NH_4NO_3) . . . 1000 g auf 1000 ccm heißes Wasser.
reinst

Ammonoxalat [$(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$] . 42 g auf 1000 ccm heißes Wasser.
pro anal.

Ammonpersulfat 100 g auf 1000 ccm kaltes Wasser.
[$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$] pro anal.

Ammonpersulfat für phot. . . 500 g auf 1000 ccm Wasser.
Vanadinbestimmung

Ammonrhodanid 100 g auf 1000 ccm heißes Wasser.
(NH_4CNS) pro anal.

Ammonsulfat 300 g auf 1000 ccm heißes Wasser.
[$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$] pro anal.

Ammonsulfid [$(\text{NH}_4)_2\text{S}$] . . . In 10proz. Ammoniak 1 Stunde Schwefelwasserstoff einleiten, dann mit derselben Menge Ammoniak verdünnen.

Ammoniumtartratlösung . . . 2 kg Weinsäure in 4000 ccm Wasser lösen und mit 2700 ccm Ammoniak (0,91) neutralisieren.
[$(\text{NH}_4)_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6$] D.A.B.6

Ammonthiosulfat 250 g auf 1000 ccm Wasser.
[$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$] pro anal.

Bariumchlorid (BaCl_2) . . . 100 g in 1000 ccm heißem Wasser.
D.A.B. 6

Cadmiumacetat 100 g und 300 g Eisessig in 8700 ccm Wasser lösen. Dieser Lösung werden 100 g Ammonacetat und 1000 ccm Wasser zugegeben.

- Cadmiumacetat für Pyrit 50 g und 50 ccm Eisessig auf 1000 ccm Wasser.
- Chrom(II)chlorid 5 g Elektrolyt-Chrommetall der I.G. Farbenindustrie, Frankfurt, werden im 500-ccm-Erlenmeyerkolben mit 30 ccm Salzsäure 1,19 übergossen und erhitzt. In einer braunen 3-l-Titrationseinrichtung nach Dickens 2,5 l gasfreies Wasser mit einer 2 cm starken Schicht Petroleum überschichtet und ein O₂-freier Stickstoffstrom darüber geleitet. Die Chrom(II)chloridlösung wird nunmehr in einem Guß in das Titrationsgefäß gebracht.
- Dimethylglyoxim purum 10 g lösen in 1000 ccm filtriertem Brennspritus. (Mit 10 ccm dieser Lösung können 0,0250 g Nickel gefällt werden.)
- $$\begin{pmatrix} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{N} - \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{N} - \text{OH} \end{pmatrix}$$
- Diphenylamin [(C₆H₅)₂NH] 1 g auf 100 ccm Schwefelsäure 1,84.
- Eisencitratlösung 1000 g Zitronensäure werden mit einer Lösung von 30 g Eisenchlorid in 50 ccm Wasser übergossen und gut durchgerührt. Dann werden unter Kühlung langsam und vorsichtig 3500 ccm 25proz. Ammoniak zugefügt, bis alles gelöst ist. Nun spült man in eine 5-l-Flasche über und füllt nach dem Abkühlen mit Wasser auf 5 l auf und filtriert.
- Eisen(III)sulfat [Fe₂(SO₄)₃] 145 g mit 10 ccm Schwefelsäure auf f. photom. Mo-Bestimmung 1000 ccm mit Wasser auffüllen.
- Eisen(II)sulfat (FeSO₄) 250 ccm auf 1000 ccm Wasser. f. photom. Mo-Bestimmung
- Eisen(II)sulfat (FeSO₄) krist. 45 g auf 900 ccm Wasser und 100 ccm für Chrom Schwefelsäure 1,84.
- Ferrouindikator ¹/₄₀ molare Lösung. [Fe(C₁₂H₈N₂)₃]
- Hydroxy aminchlorhydrat 100 g in 1000 ccm Wasser. (NH₂OHHCl)
- Trikaliumhexacyanoferratlösung (Kaliumferricyanidlösung) K₃[Fe(CN)₆] pro anal. 11 g in 1000 ccm Wasser lösen. Die Lösung muß in brauner Flasche aifbewahrt werden, da am Licht Zersetzung erfolgt.
- Kaliumhydroxyd (KOH) rein 360 g in 1000 ccm Wasser.

Kaliumoxalat ($K_2C_2O_4$) D.A.B. 6	250 g in 1000 ccm heißem Wasser.
Kaliumpermanganat ($KMnO_4$)	40 g in 1000 ccm heißem Wasser.
Kaliumrhodanid (KCNS)	250 g auf 1000 ccm Wasser.
Kobaltnitratlösung [$Co(NO_3)_2$] + 6 H_2O pro anal.	10 g in 1000 ccm Wasser lösen.
Kupfersulfat ($CuSO_4$) D.A.B. 6	120 g auf 880 ccm Wasser, und 120 ccm Schwefelsäure 1,84.
Mangan(II)chloridlösung (Manganchlorür)	200 g und 200 g Ammonchlorid in 1000 ccm Wasser.
Mangan(II)chlorid für Vanadin Mangansulfat ($MnSO_4$)	67 g in 1000 ccm Wasser lösen. Dazu 130 ccm Schwefelsäure 1,84 und 335 ccm Phosphorsäure 1,3.
Magnesiummischung	220 g Magnesiumchlorid und 280 g Ammonchlorid in 1000 ccm Wasser und 1000 ccm Ammoniak lösen.
Methylorange	1 g auf 1000 ccm Wasser.
Methylrot D.A.B. 6	1 g in 600 ccm Alkohol lösen und mit Wasser auf 1000 ccm auffüllen.
Molybdänlösung für Phosphor	I. a) 500 g Molybdänsäure in einem Gemisch von 1000 ccm Wasser und 1000 ccm Ammoniak 0,9 unter Erwär- men lösen. Nach vollständigem Er- kalten in Lösung b) 6000 ccm Wasser und 2000 ccm HNO_3 gießen. II. a) 750 g Ammonmolybdat in 4 l Wasser lösen. b) 3,5 l Wasser und 2,5 l Salpeter- säure 1,4 mischen. Nachdem die Lö- sung erkaltet ist, wird unter Um- schütteln Lösung a in Lösung b hin- einfiltriert. Vor dem Gebrauch ist es gut, wenn die Lösung noch einige Tage im Dunkel stehen kann. III. Siehe Wiedergewinnung der Mo- lybdänlösung.
Natriumhydroxyd (NaOH) rein	360 g in 1000 ccm Wasser.
Natronlauge (NaOH) reinst für photometrische Molybdänbestimmung	160 g in 1000 ccm Wasser lösen.

Dinatriumphosphat. (Natriumdiphosphat) (Na_2HPO_4) D.A.B. 6	100 g in 1000 ccm Wasser.
Natriumsulfid (Na_2S) rein .	Kaltgesättigte Lösung.
α -Nitroso- β -naphthol	2 g in 100 ccm Alkohol bzw. 100 ccm Eisessig.
[$\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{OH}$]	
Phenolphthalein	1 g in 50 ccm reinem Alkohol lösen und mit 50 ccm Wasser verdünnen.
[($\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$) $_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})$]	
Quecksilber(II)chlorid (HgCl_2) D.A.B. 6	40 g in 1000 ccm heißem Wasser.
Silbernitrat (AgNO_3)	$n/_{10} = 17$ g auf 1 l Wasser, $n/_{50} = 3,4$ g auf 1 l Wasser.
D.A.B. 6	
Stärkelösung	5 g Kartoffelstärke werden mit 25 ccm kaltem Wasser angerührt und dieser Brei in 2 l kochendes Wasser gegeben. Die so entstandene Lösung wird unter Schütteln 15 Minuten weitergekocht und nach teilweisem Abkühlen mit 2,5 g Salicylsäure versetzt, die durch Rühren gelöst werden.
Thionalidlösung für photometrische Kupferbestimmung	1 g in 1000 ccm konz. Essigsäure unter Erwärmen lösen.
Tropaeolin 00	0,04 g in 100 ccm Wasser.
Vergleichslösung für potentiometrische Vanadinbestimmung	113 g Eisen(III)ammoniumsulfat und 0,8 g Eisen(III)sulfat in 250 g 20proz. Schwefelsäure lösen.
Wasserstoffsuroxyd H_2O_2 reinst, für Schwefelbestimmung nach Holthaus	50 ccm auf 5 l auffüllen.
Überchlorsäure (HClO_4) . . .	55,0 ccm Wasser und 15 ccm Überchlorsäure 70% entspricht 15% Lösung.
pro anal. 15proz.	
Zinn(II)chlorid (SnCl_2) . . .	100 g in 100 ccm Salzsäure 1,19 lösen, dann auf 1000 ccm mit Wasser auffüllen. Die Lösung ist unter Kohlen säure aufzubewahren.
pro anal. für photometr. Molybdänbestimmung	
Zinn(II)chlorid (SnCl_2) . . .	15 g in 40 ccm Salzsäure 1,19 und 20 ccm Wasser lösen und nachdem 150 ccm Salzsäure 1,12 und 250 ccm Wasser zugeben.
pro anal.	
Salpetersäure (HNO_3)	1000 ccm Salpetersäure 1,4 und 1160 ccm Wasser.
1,2 chem. rein	
Salzsäure (HCl) 1,12 chem. rein	1000 ccm Salzsäure 1,19 und 1000 ccm Wasser.
Schwefelsäure (H_2SO_4) . . .	1000 ccm Schwefelsäure und 1000 ccm Wasser.
1,4 chem. rein	

Phosphorsäure (H_3PO_4) . . .	1000 ccm Phosphorsäure 1,7 und 1,3 chem. rein	1500 ccm Wasser.
Phosphorschwefelsäure . . .	150 ccm Phosphorsäure 1,7 und für photometrische Molyb- dänbestimmung	150 ccm Schwefelsäure 1,84 auf 1000 ccm mit Wasser auffüllen.
Weinsäure	$[\text{C}_2\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{COOH})_2]$ reinst	500 g auf 1000 ccm mit Wasser auf- füllen.
Zitronensäure	$[\text{C}_3\text{H}_4(\text{OH})(\text{COOH})_3]$ D.A.B. 6	100 g werden in 100 ccm Wasser ge- löst. Um die Lösung haltbar zu machen, fügt man 5 g Salicylsäure hinzu. Für die Bestimmung nimmt man von dieser Lösung 1 Volumen und verdünnt auf 4 Volumen. Die so erhaltene Lösung ist 2proz.

Wiedergewinnung der Molybdänsäure aus den Phosphorfiltraten

Grundlagen des Verfahrens: Man entfernt aus den Phosphorfiltraten den Überschuß an Molybdänsäure durch Versetzen mit technischem Trinatriumphosphat. Der entstehende Niederschlag von Ammonphosphormolybdat wird in Ammoniak gelöst und das Phosphat mit Magnesiamixtur ausgefällt. Nach dem Salpetersauer machen ist die Lösung gebrauchsfertig.

Arbeitsgang: Die täglich gesammelten Filtrate der Phosphorbestimmung werden pro Liter mit 30 ccm einer 10proz. Lösung von Trinatriumphosphat in der Siedehitze versetzt. Hierdurch wird die Molybdänsäure als Phosphorammonmolybdat abgeschieden.

Der von mehreren Tagen gesammelte Niederschlag wird mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgezogen und so lange dekantiert, bis die überstehende Flüssigkeit fast eisenfrei ist. Nun wird durch ein großes Filter filtriert, der Niederschlag in eine Porzellanschale gespült und getrocknet.

Von dem getrockneten Phosphorammonmolybdat werden 325 g (= 300 g MoO_3) in 550 ccm konz. Ammoniak und 550 ccm Wasser in der Wärme gelöst. Die Lösung ist meistens durch ausgeschiedenes Eisen(III)phosphat trübe. Um das Phosphat zu entfernen, versetzt man mit einer Lösung von 40 g Magnesiumchlorid und 40 g Ammoniumchlorid in etwa 100 ccm Wasser und läßt unter öfterem Umrühren 24 Stunden absitzen. Von der klaren Flüssigkeit entnimmt man 320 ccm und gießt diese unter Umrühren in 1200 ccm Salpetersäure 1,2.

Nach einigen Tagen wird die klare Lösung abgehebert und kann für die Phosphorbestimmung verwendet werden.

Wiedergewinnung von Silber aus silberhaltigen Chemikalien und Fixierbädern

Die silberhaltigen Chemikalienlösungen werden zur Abscheidung des Silbers mit roher Salzsäure versetzt. Das entstandene Chlorsilber wird nach dem Absitzen durch Dekantieren mit Wasser eisen- und chlorfrei gewaschen. In einem geeigneten Gefäß reduziert man Silberchlorid durch Zusatz von Zinkstückchen und verdünnter Schwefelsäure, bis keine weißen Teilchen von Chlorsilber mehr zu erkennen sind. Der so erhaltene grauschwarze Silberschlamm muß durch Dekantieren mit Wasser säure- und zinkfrei gewaschen werden. Um metallisches Silber zu erhalten, schmilzt man den Silberschlamm in einem Kohle- oder Schamottetiegel ein.

Soll das Silber jedoch wieder zur Manganbestimmung nach Smith verwendet werden, so kann der gut getrocknete Silberschlamm direkt in Salpetersäure gelöst werden.

Hierzu bringt man 220 g mit Salpetersäure 1,4 in Lösung und verdampft die überschüssige Säure auf der Heizplatte. Der Rückstand wird mit destilliertem Wasser aufgenommen und nach Filtration von evtl. vorhandenen Verunreinigungen auf 2 l aufgefüllt. Um etwa $\frac{1}{50}$ -Silbernitratlösung zur Manganbestimmung zu erhalten, nimmt man von dieser Stammlösung 200 ccm ab und füllt auf 10 l auf.

Um das Silber aus gebrauchten Fixierbädern abzuscheiden, versetzt man die zweckmäßig in größeren, mit Deckel versehenen Steingutbottichen angesammelten Bäder mit technischer Natronlauge bis zur deutlich alkalischen Reaktion und gibt hierauf eine kalt gesättigte Lösung von technischem Natriumsulfid hinzu. Diese hat man vorher durch ein Faltenfilter filtriert. Nach gutem Umrühren läßt man etwa 24 Stunden absitzen und hebert die überstehende Lösung ab, nachdem man mit Natriumsulfid auf Silberfreiheit geprüft hat. Eine auf diese Art gesammelte größere Menge von Silbersulfid filtriert man durch möglichst große Faltenfilter ab und wäscht mehrmals mit Wasser aus. Der Niederschlag wird in einer größeren Porzellanschale vorsichtig mit Salpetersäure behandelt und auf der Heizplatte erhitzt. (Diese Arbeit darf wegen Entwicklung der überaus giftigen nitrosen Gase nur unter dem Abzug ausgeführt werden.)

Die so erhaltene Lösung wird mit Salzsäure versetzt. Das gebildete Chlorsilber wäscht man durch Dekantieren mit Wasser gut aus und verarbeitet es, wie oben beschrieben, durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure auf metallisches Silber.

Die Schwefelsäure und Kaliumbichromat enthaltenden „Umkehr-“ oder „Bleichbäder“ von Photoautomaten werden mit Kochsalz versetzt, wodurch sich Silber in Form von Chlorsilber abscheidet, das mit dem auf obige Art erhaltene Chlorsilber vereinigt wird.