

Ausgewählte chemische Untersuchungsmethoden für die Stahl- und Eisenindustrie

Von

Chem.-Ing. Otto Niezoldi

Vorsteher des chemischen,
metallographischen und röntgenographischen
Laboratorium der Firma Rheinmetall-Borsig A.-G.
Werk Borsig, Berlin-Tegel



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1936

ISBN 978-3-662-05493-2 ISBN 978-3-662-05538-0 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-05538-0

**Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen vorbehalten**

Copyright 1936 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg
Originally published by Julius Springer in Berlin in 1936

Vorwort.

Für die vielseitigen Arbeiten eines Laboratoriums der stahlverarbeitenden Industrie fehlte bisher ein Buch, welches die Untersuchungsmethoden für Stahl und Eisen, als auch die der Metalle, feuerfester 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.

Aus diesem Grund unterscheidet es sich in seinem Aufbau wesentlich von den üblichen Laboratoriumsbüchern. Es enthält nicht nur wie diese eine Beschreibung der Analysengänge, sondern macht auch genaue Angaben über das zu wählende Lösungsgefäß, die Menge der Säuren und Chemikalien, sowie die Art des Filters. Hierdurch soll nicht nur eine Arbeitserleichterung und Kostenersparnis, sondern in erster Linie auch eine größere Genauigkeit in der Übereinstimmung von Parallelanalysen erreicht werden. Als Lehrbuch erklärt es auch, soweit es nötig, den chemischen Vorgang und macht auf alle nur möglichen Fehlerquellen aufmerksam. Dies hat sich insofern bewährt, als zu Zeiten starker Inanspruchnahme viele Neueinstellungen erfolgen mußten und aus Mangel an geschulten Kräften dieselben teilweise aus anderen Fachgebieten bzw. von den Ausbildungsstätten genommen werden mußten, war es denselben möglich, sich an Hand der vorliegenden Vorschriften in kurzer Zeit einzuarbeiten und einwandfreie Analyseergebnisse zu erzielen.

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, sondern versucht werden, von der Vielzahl der möglichen Untersuchungsgänge, die einfachsten und in allen Fällen brauchbarsten herauszulösen, um dazu beizutragen, daß auch bei Stahluntersuchungen der Weg der Normalisierung beschritten wird.

Das Werk zerfällt in drei Teile:

1. Stahl und Eisen einschließlich Ferrolegierungen.
2. Metalle und Legierungen.

3. Brennstoffe, Schlacken und Wasser (letzteres beschränkt sich nur auf die zur Überwachung des Kesselbetriebs nötigen Untersuchungen. Ein Kapitel über Ölprüfungen wurde fortgelassen, da dieselben in dem Büchlein „Richtlinien für den Einkauf und die Prüfung von Schmiermitteln“ eingehend beschrieben sind).

Ferner enthält das vorliegende Buch einen Abschnitt über: Bereitung und Titerstellung der Titrierflüssigkeiten, sowie eine Tabelle über Zusammensetzungen der verwendeten Chemikalienlösungen.

Grundsätzlich wurden Bestimmungen, welche nur selten vorkommen, wie z. B. Sauerstoffgehalt, sowie außergewöhnliche Legierungsbestandteile nicht aufgenommen.

Die Auswahl der beschriebenen Methoden geschah auf Grund langjähriger Praxis im Laboratorium des Borsigwerkes und 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 ihnen das Einarbeiten in dieses Fachgebiet erleichtern.

Herrn G. SCHEFCZYK sei auch an dieser Stelle für seine Mitarbeit mein Dank ausgesprochen.

Berlin, im Juni 1936.

OTTO NIEZOLDI.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Erster Teil: Stahl und Eisen	1
Kohlenstoff	1
A. Gewichtsanalytisch	1
B. Volumetrisch	3
C. Colorimetrisch	4
Graphit	6
Silizium	6
a) Stahl	6
b) Roh- und Gußeisen und Siliziumstahl	7
Mangan	9
I. Persulfatmethode für Stahl	9
II. VOLHARD-Methode	10
Mangan im Kobaltstahl	12
Phosphor	13
a) Im Stahl	13
b) Phosphor im Stahl mit mehr als 0,5% Silizium	15
c) Phosphor im Roheisen bei Anwesenheit von Graphit	15
d) Phosphor in legierten Stählen	15
Phosphor-Schnellbestimmung mit der Phosphor-Zentrifuge	18
Schwefel	18
Schwefelbestimmung in legierten Stählen und Ferrolegierungen	21
Nickel	22
Chrom	25
Chrom-Schnellbestimmung	27
Chrom und Vanadin in hoch-vanadinhaltigem Stahl	28
Molybdänbestimmung	28
Kupfer	30
Wolfram	31
Vanadin	32
Kobalt	36
Arsen	38
Aluminium	39
Stickstoff	42
Ferro-Chrom	44
Ferro-Mangan	45
Ferro-Molybdän	46
Ferro-Silizium	47
Ferro-Vanadin	49
Ferro-Wolfram	50

	Seite
Zweiter Teil: Metalle	52
Aluminium-Aluminiumlegierungen	52
Antimon	58
Blei	59
Hartblei (Antimonblei)	64
Weißmetall	65
Weißmetall mit Kadmiumberhalt	69
Kobalt	69
Kupfer	70
Phosphorkupfer	76
Mangankupfer	77
Rotguß und Messing	78
Sondermessing	84
Phosphorbronze	86
Silberlot	86
Nickel	87
Nickel-Kupferlegierung	90
Nickel-Kupfer-Zinn-Legierung	92
Zinn	92
Zinn	94
Bestimmung von Chrom in Metall-Legierungen	95
Dritter Teil: Untersuchung säurelöslicher Schlacken, Erze und Kesselsteine	97
Gesamtanalyse	97
Gesamteisen	99
Bestimmung von Eisenoxydul	99
Bestimmung des metallischen Eisens	100
Bestimmung des Eisenoxyds	100
Mangan	100
Schwefel	101
Phosphor	101
Untersuchung von säurelöslichen Schlacken, Brennstoff-, Aschen feuerfesten Steinmaterialien	103
Gebrannter Kalk, Dolomit und Magnesit	107
Die Untersuchung fester Brennstoffe	109
A. Zusammensetzung	109
B. Heizwertbestimmung	118
Flüssige Brennstoffe	130
Die Untersuchung von Generator- und Wassergas	131
Kessel- und Speisewasser-Untersuchung	136
Bereitung und Titerstellung der Lösungen	139
Kaliumpermanganatlösung	139
Natronlauge und Schwefelsäure für die Phosphorbestimmung	143
Natriumthiosulfatlösung	144
Jodlösung für Schwefelbestimmung	146
Bereitung und Titerstellung der Kaliumbromatlösung für Arsen- und Antimonbestimmung	147
Jodlösung für Arsen-, Antimon und Zinnbestimmung	147
Anhang	148
Lösungen	148
Zubereitung von Lösungen	148

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. im Sauerstoff enthaltenen Kohlensäure (1), III. dem mittels Silitstäben geheizten Verbrennungsofen, IV. einem zur Hälfte mit Chromsäureanhydrid und zur anderen Hälfte mit Phosphorpentoxyd gefüllten U-Röhrchens, 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 Probepäne ab (2). Man nimmt von Roh- und Gußeisen 1 g, von Stahl 1,5 g und von Ferrolegerungen 0,5—1,5 g. Dieselben breitet man im Schiffchen gleichmäßig aus und bedeckt sie mit 0,5—1 g eines sauerstoffabgebenden Zuschlages (3). Ist die Temperatur des Ofens etwa 900° (4), schiebt man das Schiffchen mittels eines Metallstabes, der am Ende zu einem Haken umgebogen ist, bis in die Mitte des Porzellanrohres¹, schließt nun schnell die Absorptionsröhrchen an, öffnet das Sauerstoffventil und bringt den Ofen in etwa 10 Minuten auf eine Temperatur von 1150° (5). 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 (6). Sobald dieselbe beendet ist, was man an der Zunahme der Gasblasen in der letzten Wasch-

¹ Gut bewährt haben sich Schiffchen und Rohre von HALDENWANGER, Berlin-Spandau.

flasche 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 27,27 multipliziert und durch die Einwaage dividiert, ergibt Prozente Kohlenstoff (7).

Bemerkungen.

(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 Späne sollen gleichmäßig und nicht zu dick sein, da die dickeren Späne zu langsam verbrennen. Ferner ist zu berücksichtigen, daß die feineren Späne oft einen anderen Kohlenstoffgehalt haben als die gröberen. Insbesondere gilt dies für Graugußproben. Bei diesen tritt leicht eine Entmischung des Graphits ein. Ist solche Entmischung eingetreten, so sieht man das Material durch 900- und 2500-Maschen-sieb und verbrennt dann anteilmäßige Einwaagen.

(3) Schwer verbrennbare Körper, wie Ferrochrom, Ferromangan, Ferrosilizium, 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. Will man ohne Zuschlag verbrennen, so muß man entweder die Sauerstoffgeschwindigkeit stark erhöhen oder man muß die Gase noch durch ein glühendes mit Kupferoxyd gefülltes Glasrohr schicken. Ferrowolfram ist auch ohne Zuschlag leicht verbrennbar.

(4) Bei einer zu hohen Temperatur schmilzt das Eisen vorzeitig und kann dann leicht unverbrannten Kohlenstoff einschließen.

(5) Bei höherer Temperatur als 1150° kann sich leicht Kohlenoxyd bilden, das sich der Bestimmung entzieht. Es entsteht dadurch, daß bei der hohen Temperatur die Verbrennung so schnell vor sich geht, daß der Sauerstoff das Kohlendioxyd nicht vordrängen kann und das im Schiffchen weiter zurückliegende Metall das Kohlendioxyd reduziert. Für eine Verbrennung des Ferrosiliziums 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 Ferrovanadin 900° mit Zuschlag.

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

(7) Man darf die U-Röhrchen nicht unmittelbar vor dem Wägen mit Tuch oder Lederlappen abreiben, weil dabei leicht elektrische Aufladung eintritt und 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, jedoch wird hierbei die Bestimmung wegen der Entmischung der Späne sehr ungenau.

Hochlegierte Stähle, bzw. Ferrolegerungen werden mit Zuschlag verbrannt (1). Die Verbrennungstemperatur beträgt 1050 bis 1350°. Sobald der Ofen diese Temperatur erreicht hat, leitet man für einige Sekunden Sauerstoff durch das Verbrennungsrohr und bringt dann das Schiffchen, das man schon im kälteren Teil des Rohres vorgewärmt hat, in den heißen Teil desselben und schließt die Verbindung nach der Meßbürette. 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 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 gelangt, ein mit Watte lose gefülltes Kugelrohr, um mitgerissenes Eisenoxyd zurückzuhalten (2). Alsdann durchfließt es einen Kühler und gelangt dann in die Meßbürette, welche schwach mit Schwefelsäure angesäuerte 26%ige Kochsalzlösung enthält (3). Sobald der Wasserspiegel am Nullpunkt angelangt ist, schließt man gleichzeitig das Sauerstoffventil und den Dreiwegehahn der Meßbürette. Nun entfernt man das Schiffchen aus dem Ofen. Jetzt öffnet man den Dreiwegehahn nach dem mit 30%iger Kalilauge gefüllten Absorptionsgefäß und drückt das Gasgemisch durch Hochheben der Niveauflasche vollständig in die Pipette über. Nach einigen Minuten werden die Gase durch Senken der Niveauflasche zurück-

geholt, bei Material mit hohem Kohlenstoffgehalt ein zweites Mal in die Kalilauge geleitet und nach dem Zurückholen der Hahn geschlossen. Die Ablesung des Gasvolumens erfolgt einige Sekunden, nachdem der Wasserspiegel der Bürette (4) mit dem der Flasche in gleiche Ebene gebracht worden ist. Die eingetretene Volumverminderung auf 1 g berechnet, ergibt den prozentualen C-Gehalt. Da die Meßbürette bei 20⁰ und 760 mm geeicht ist, bedürfen bei einer erheblich von diesen Daten abweichenden Witterung die Ablesungen noch einer Korrektur. Und zwar findet man aus dem Korrektionsdiagramm (5) den korrigierten C-Gehalt, indem man den Schnittpunkt der Temperaturlinie mit der Barometerstandslinie 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 Abzisse, wo dann der berichtigte Kohlenstoffgehalt abgelesen werden kann.

Bemerkungen.

(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 aufeinander folgen.

(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 Abzisse die Kohlenstoffgehalte.

C. Kolorimetrisch (1). Zur Bestimmung von Kohlenstoff im Stahl mit weniger als 0,1 % C, wiegt man 0,2 g in die sogenannten Eggertzschen Röhrrchen (2). Genau dieselbe Einwaage nimmt man von einer Normalstahlprobe, deren Kohlenstoffgehalt etwa 0,065% beträgt (3). In jedes Röhrrchen gibt man dann 5 ccm

Salpetersäure 1,2 (4), erhitzt die Röhren im Wasserbade so lange, bis keine nitrosen Gase mehr entweichen und läßt sie abkühlen (5). Nun verdünnt man die Lösungen in den verschiedenen Röhren so weit, daß ihr Farbton mit dem des Normalstahles übereinstimmt. Zum besseren Erkennen der Farbe stellt man die Röhren in das dafür vorgesehene Gestell mit einer Milchglascheibe und bringt die zu untersuchende Probe einmal links und einmal rechts von der Normalstahllösung. Hat man übereinstimmenden Farbton, so 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 sogenannten 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 Graphits- bzw. Temperkohlegehaltes können auch nicht Roh- und Gußeisenproben auf diese Art untersucht werden.

(2) Man achte darauf, daß die Röhren 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 alle 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. Die Normalstahlösung wird am richtigsten bei jeder Bestimmung neu hergestellt.

Graphit.

1 g der Probe wird im 200 ccm Becherglas¹ 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 Silizium, 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 die auf dem Asbest befindliche Kohle 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.

Silizium.

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

¹ Als Geräteglas hat sich „S. J. Neutral“ der Sophienhütte Ilmenau gut bewährt.

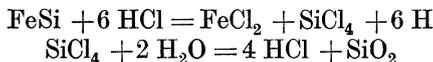
aufkochen (3) und filtriert durch 11 cm (4) Schwarzbandfilter¹. Der Niederschlag wird zunächst mit heißem salzsäurehaltigem Wasser 1:10 eisenfrei (5) und dann mit reinem Wasser salzsäurefrei gewaschen. Man verascht vorsichtig (6), glüht (7) dann über dem Gebläse oder besser in der Muffel und wägt. Bei einer Einwaage von 4,672 g ergibt die Auswaage mit 10 multipliziert Prozente Silizium.

Ist die Kieselsäure nicht rein weiß, so muß sie nach dem Wägen mit Flußsäure abgeraucht werden. Zu diesem Zweck wird dieselbe im Platintiegel zunächst mit Wasser befeuchtet, dann mit etwas verdünnter Schwefelsäure (8) versetzt und hierauf reine Flußsäure (1—2 ccm) zugegeben. Die Säuren werden vorsichtig verdampft und dann der Tiegel nochmals geglüht.

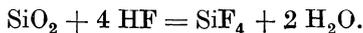
b) Roh- und Gußeisen und Siliziumstahl. Von grauem Roheisen und Siliziumstahl werden 1 g von weißem Roheisen 2 g in einem 400 ccm Becherglas hoher Form in 30 ccm Salzsäure 1,19 bei aufgelegtem Uhrglas auf dem Asbestdrahtnetz über der vollen Flamme eines Bunsenbrenners gelöst. Sobald alles gelöst ist, 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 konz. Salzsäure mit warmem Wasser auf etwa 100 ccm verdünnt. Die weitere Behandlung ist genau so wie bei Stahl. Die Auswaage muß mit 46,72 multipliziert und durch die Einwaage dividiert werden, um Prozente Silizium zu erhalten.

Chemischer Vorgang.

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



Beim Abrauchen der Kieselsäure entsteht Siliziumtetrafluorid und Wasser.



¹ Als Lieferanten kommen die Firmen MACHÉREY und NAGEL bzw. SCHLEICHER & SCHÜLL in Frage. Beide Marken sind gleichwertig.

Bemerkungen.

(1) Das entstehende Siliziumdioxyd bleibt in der sauren Lösung (besonders in salpetersauren) in erheblicher Menge als Kolloid gelöst. Erst durch Erhitzen des beim Eindampfen verbleibenden Rückstandes auf mindestens 130° geht Siliziumdioxyd 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 Siliziumfiltrat Nickel bestimmen, so oxydiert man nach dem Aufnehmen in 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 Siliziumbestimmung 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.

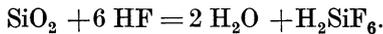
(6) Man muß vorsichtig veraschen, weil sonst durch das Verstäuben von Kieselsäure bei raschem Anheizen des Tiegels Verluste entstehen können, denn das geschrumpfte Kieselsäure-Gel wird beim Herabfallen des verkohlenden Filters auf die glühende Platinfläche durch das plötzlich entweichende Wasser explosionsartig 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 Silizium als Kieselsäure abgeschieden wird, sondern ein Teil in anderer Bindung (als Siloxan, d. h. Silicoameisensäureanhydrid) zurückbleibt, muß durch sorgfältiges Glühen unter Luftzutritt alles Silizium in Kieselsäure übergeführt werden. Dem Vorhandensein dieses Körpers ist es auch zuzuschreiben, daß bei der Siliziumbestimmung 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 Siliziumdioxyds. 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 Siliziumwerte zur Folge haben.

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



Beim Verdampfen dieser Lösung entweichen Fluorwasserstoff und Fluorsilizium unter Hinterlassung von geringen Mengen Kieselsäure, weil das Fluorsilizium 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 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.

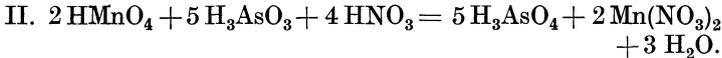
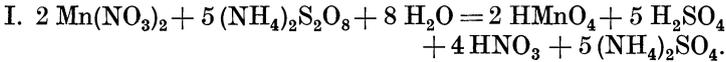
I. Persulfatmethode für Stahl mit Mangangehalt unter 1,2%.
0,2 g Späne (1) werden im 300 ccm-Erlenmeyerkolben in 15 ccm Salpetersäure 1,2 gelöst. Zur Vertreibung der Stickoxyde erhitzt man und dampft ziemlich weit ein. Nach dem Zusatz von 50 ccm Silbernitratlösung $\frac{1}{100}$ n und 15 ccm Ammonpersulfatlösung (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.

Chemischer Vorgang.

Das Verfahren beruht auf der Tatsache, daß Manganosalze in salpetersaurer Lösung durch Ammoniumpersulfat in Gegen-

wart von Silbernitrat zu Übermangansäure oxydiert werden. Die entstandene Übermangansäure kann durch eine Lösung von arseniger Säure wieder zu Manganosalz reduziert werden.

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 nicht bei chromhaltigem Material keine blau angelaufenen Späne verwenden, weil sich dieselben in Salpetersäure 1,2 nicht lösen. Man muß evtl. die Säure 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.

Bereitung und Titerstellung der arsenigen Säure.

2 g arsenige Säure und 4 g Natriumbikarbonat werden in heißem Wasser gelöst und auf 2 l aufgefüllt.

Zur Titerstellung behandelt man 0,2 g Normalstahl von bekanntem Mangangehalt (Lieferant: Materialprüfungsamt Berlin-Lichterfelde) genau wie oben.

Berechnung: Der Mangangehalt des Normalstahles sei z. B. 1,01, der Verbrauch von arseniger Säure sei 6,0 ccm, so gilt, da wir immer 0,2 g verwenden:

$$6 \text{ ccm entsprechen } 1,01\% \text{ Mn} \\ 1 \text{ ccm entsprechen dann } \frac{1,01}{6} = 0,168\%.$$

II. 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

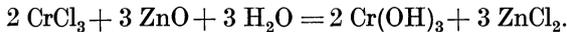
und gibt solange aufgeschlämmtes Zinkoxyd zu, bis Eisen, Chrom, Wolfram usw. ausgefällt sind und der Niederschlag gerinnt (3). Hierauf kühlt man ab, füllt bis zur Marke auf, schüttelt gut durch, filtriert durch ein trockenes Faltenfilter in einen trockenen Kolben und nimmt je nach der Art des Untersuchungsmaterials 100—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). Man muß stark schütteln, weil sonst im Niederschlag ein Teil der Lösung eingeschlossen bleibt und sich der Reaktion entzieht.

Chemischer Vorgang.

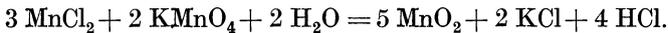
Das vorhandene Eisen wird durch das Zinkoxyd als Hydroxyd gefällt:

$$2 \text{FeCl}_3 + 3 \text{ZnO} + 3 \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Fe(OH)}_3 + 3 \text{ZnCl}_2,$$

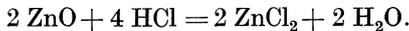
ebenso Chrom:



Das Manganosalz wird durch das Permanganat zu Mangansuperoxyd oxydiert und das Permanganat zu Mangansuperoxyd reduziert.

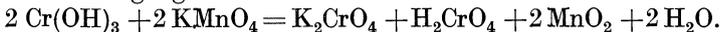


Die entstehende Salzsäure reagiert mit dem überschüssigen Zinkoxyd.



Bemerkungen.

(1) Die VOLHARD-WOLFF-Methode 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	Titrationssmenge
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, die zweite und dritte Probe dienen zur genauen Ermittlung 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 Mangengehalt 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.

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 daher 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, filtriert

und verascht. Die Fällung wird nach dem Lösen in Salzsäure wiederholt, das Filter im Porzellantiegel verascht (1), in Salzsäure (evtl. Königswasser) gelöst und in einen Erlenmeyerkolben über-spült. Durch Zinkoxyd wird die Säure abgestumpft und evtl. vorhandenes Eisen ausgefällt. Man erhitzt nun zum Sieden und titriert mit Kaliumpermanganat.

Bemerkungen.

(1) Beim Lösen des Mangansuperoxyds mit Salzsäure vom Filter können leicht Filterfasern mitgerissen werden und dann durch Permanganat oxydiert werden, also einen höheren Mangan-gehalt vortäuschen.

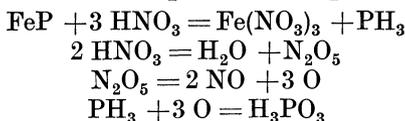
Phosphor.

a) **Im Stahl.** Man löst 4 g Stahl in einem 500 ccm-Erlenmeyer-
kolben 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 ausge-
schiedene Mangansuperoxyd wird durch tropfenweises Zugabe
von Salzsäure 1,12 (2) in Lösung gebracht. Nun dampft man
soweit ein, daß die Oberfläche der Flüssigkeit einen irrisierenden
Schimmer zeigt und (3) 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 Ammo-
niumphosphormolybdat (5) ausgefällt. Nachdem man mindestens
1 Stunde bei etwa 40° (6) hat absitzen 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 eisenfrei und
säurefrei gewaschenen Fällungskolben zurückgebracht, mit neu-
tralem (7) Wasser aufgeschlämmt und mit einer abgemessenen
Menge Natronlauge von der 1 ccm = 0,025 g Phosphor entspricht,
gelöst. Nachdem man das Filter gut zerschlagen und die Natron-
lauge etwa 10 Minuten hat einwirken lassen, wird der Natronlauge-
überschuß nach Zusatz von 2 Tropfen Phenolphthalein mit einer
gleichwertigen Schwefelsäurelösung zurücktitriert. Die für Phos-
phor verbrauchte Kubikzentimeterzahl Natronlauge mit 0,025
multipliziert und durch die Einwaage dividiert, ergibt Prozente
Phosphor.

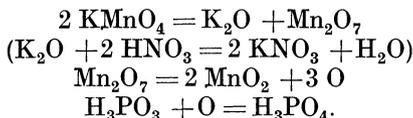
Bemerkungen.

(1) Beim Lösen des Eisens in Salzsäure entweicht Phosphor-
wasserstoff, 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.



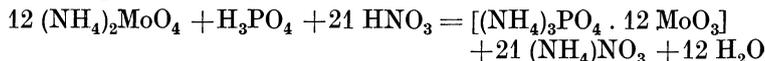
Gleichzeitig werden dadurch organische Stoffe, welche die Fällung verhindern, zerstört, z. B. die durch Auflösen kohlenstoffhaltigen Eisens entstehenden organischen Substanzen, ebenso der in Salpetersäure sich lösende Karbidkohlenstoff.

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

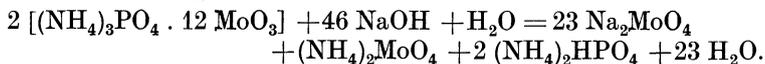
(3) Möglichst weitgehende Einengung der Flüssigkeit ist für die schnelle Ausfällung nötig.

(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-Ammonium-Phosphormolybdat:



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 Phosphor-

bestimmung benutzten Natronlauge bis zum Umschlag in Rot versetzt werden.

b) Phosphor im Stahl mit mehr als 0,5% Silizium. 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 bei 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 soweit 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 = $\frac{1}{2}$ 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 in legierten Stählen. 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 gelöst, tief eingedampft, 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 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:

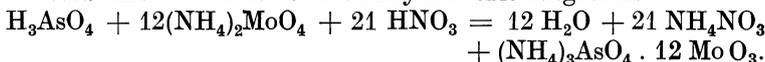
Nach dem Lösen wird zur Trockne verdampft und die Nitrate durch schwaches Rösten zerstört. Man läßt erkalten, nimmt mit 30 ccm Salzsäure 1,19 auf und kocht. Mit 50 ccm Wasser wird verdünnt und die titanhaltige Kieselsäure, die noch Phosphor enthält, abfiltriert. Das mit salzsäurehaltigem Wasser eisenfrei gewaschene Filter wird verascht und mit Schwefelsäure und Flußsäure abgeraucht. Der Rückstand wird mit Natriumkarbonat (nicht mit 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 abgessen 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.

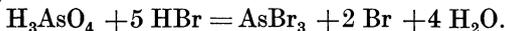
Bei Abwesenheit von Vanadin wird die Phosphorsäure bei 50—60° mit 50 ccm Molybdänlösung gefällt und 1 Stunde absitzen lassen. Den noch titanhaltigen Niederschlag wie oben mit 2%iger Salpetersäure waschen, in Ammoniak lösen und wieder fällen.

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. Den Rückstand mit 30 ccm Salzsäure aufnehmen und kochen. Nachdem mit 50 ccm Wasser verdünnt ist, wird die titanhaltige Wolfram- und Kieselsäure, die noch Phosphor enthält, durch 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 solange 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 filtriert werden durch qualitatives 11 cm-Filter mit Filterschleim. 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, vereinigen und schwach ammoniakalisch machen. 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 Arsentrichlorid verflüchtigen.



Bemerkungen.

(1) Vanadin ist an der Orangefärbung des Molybdatniederschlages 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 und die Lösung nach dem Oxydieren mit Kaliumpermanganat und Reduzieren mit Salzsäure vollkommen klar ist.

Phosphor-Schnellbestimmung mit der Phosphor-Zentrifuge.

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, kocht man 5 Minuten lang. Ohne das Kochen zu unterbrechen, setzt man 5 ccm konz. Kaliumpermanganatlösung (40 g KMnO_4 in 1 l Wasser gelöst) hinzu und kocht, bis die Flüssigkeit schokoladenbraun geworden ist. Nun gibt man vorsichtig etwa 3 ccm Salzsäure 1,12 *tropfenweise* zu (*ein Überschuß von Salzsäure ist zu vermeiden*) bis aller Braunstein gelöst ist und dampft bis zur Sirupkonsistenz ein. Zu der dickflüssigen, klaren Lösung gibt man 25 ccm Ammoniumnitrat (1:1) und läßt auf 50°C abkühlen.

In das Schleudergefaß gießt man 20 ccm Molybdänlösung, die man auf 50°C angewärmt hat, dann die 50°C warme Eisenlösung und spült den Kolben zweimal mit je 10 ccm der erwärmten Molybdänlösung aus. Nach kräftigem Durchschütteln setzt man die Schleudergefaße in die Schleudermaschine. Es wird 2 Minuten lang bei 1500 Umdrehungen geschleudert, d. h. die Handkurbel muß pro Minute 35 Umdrehungen machen.

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

Schwefel.

a) *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 RDP. 592908 geschützt.

b) *Bestimmung*: 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), der als Waschflasche dient und mit 160 ccm Wasser gefüllt ist. Als Absorptionsgefäß verwendet man ein dickwandiges Becherglas und gibt in das-

selbe bei Stahl und Roheisen 40 ccm, bei Gußeisen 60 ccm Kadmiacetatlösung und 200 ccm Wasser. Durch den Scheidetrichter läßt man 100 ccm Salzsäure 1,19 (2) in das Auflösungsfäß 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 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 Kadmiumsulfides 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 das Kadmiumsulfid in Kupfersulfid und Kadmiumsulfat verwandelt wird (7). Letzteres wird möglichst bald abfiltriert (8) und mit heißem destillierten 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.

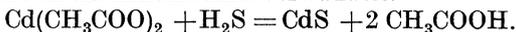
Ein Gewichtsteil Kupferoxyd entspricht: 0,4029 Gewichtsteilen Schwefel, d. h. die Auswaage muß mit 0,4029 multipliziert, durch die Einwaage dividiert und mit 100 multipliziert werden, um Prozente Schwefel zu erhalten.

Chemischer Vorgang.

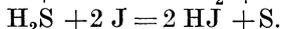
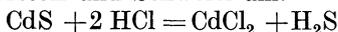
Durch die Salzsäure werden die Sulfide in Eisenchlorür und Schwefelwasserstoff verwandelt.



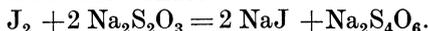
Der Schwefelwasserstoff wird vom Kadmiacetat aufgefangen und in Kadmiumsulfid verwandelt.



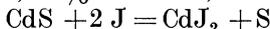
Durch den Zusatz von Jod und Salzsäure setzt sich Kadmiumsulfid in Jodwasserstoff und Schwefel um.



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 : 32,07. Da ein Kubikzentimeter unserer Jodlösung 7,93 mg Jod enthält, so gibt

$$253,84 : 32,07 = 7,93 : x$$

$$x = 1 \text{ mg S}$$

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

Bemerkungen.

(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 freimacht.

(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 zusetzen, 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 Azetate in Sulfate verwandelt, wodurch das Auswaschen des Filters erleichtert wird.

(10) 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 verursacht.

(12) Zur Erzielung genauer Untersuchungen ist es jedoch unbedingt erforderlich, den Titer der Jodlösung mit einer Kaliumpermanganatlösung, wie weiter hinten beschrieben, zu stellen.

Schwefelbestimmung in legierten Stählen und Ferrolegierungen.

Hierzu verwendet man die Apparatur nach HOLTHAUS. Dieselbe besteht aus einem elektrischen Ofen, der mit drei Siliciumstäben (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. Dieser besteht aus dem Absorptionsgefäß und der Umschlagselektrode. Diese wird hergestellt, indem man auf den Boden so viel Quecksilber bringt, daß der eingeschmolzene Platindraht gerade bedeckt ist. Hierauf bringt man eine etwa $\frac{1}{2}$ cm hohe Schicht einer Paste, die man sich hergestellt hat, durch Zusammenreiben von festem Merkuroazetat mit $\frac{2}{n}$ Natriumazetatlösung. Das Gefäß wird mit $\frac{2}{n}$ Natriumazetat 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 im Verbrennungsschiffchen eingewogen und in den heißen Ofen gebracht. Bevor man die Sauerstoffzufuhr anstellt, läßt man das Schiffchen ungefähr 1 Minute die Temperatur des Ofens annehmen. Während dieser Zeit füllt man das Absorptionsgefäß mit 50 ccm $\frac{1}{2}\%$ iger Wasserstoffsuperoxydlösung. Diese erhält man durch Verdünnen von 200 ccm Wasserstoffsuperoxyd 30% ig, technisch rein auf 5 l (3). Nach etwa 5 bis 7 Minuten ist die Verbrennung beendet (4) und 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 (5).

Von der verbrauchten Natronlauge wird die zur Neutralisation der Wasserstoffsuperoxydlösung verbrauchte Menge Natronlauge in Abzug gebracht. Den Schwefeltiter der Natronlauge löschung erhält man durch Verbrennung eines Normalstahles unter denselben Bedingungen. Der Schwefelgehalt des Normalstahles wird durch die verbrauchten Kubikzentimeter Natronlauge abzüglich der beim blinden Versuch ermittelten Kubikzentimeter 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 1400⁰ rasch erreichen zu können, besitzt der Ofen drei parallel geschaltete Silitstäbe. Als besten Zuschlag verwendet man etwa 1 g Zinn.

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

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

(4) Die Geschwindigkeit der Sauerstoffzufuhr muß etwas größer sein als die bei der Verbrennung des Kohlenstoffs.

(5) Sollte aus irgendwelchem Grund das Millivoltmeter versagen, so kann die Titration mit annähernder Genauigkeit mit Methylrot als Indikator ausgeführt werden.

Nickel.

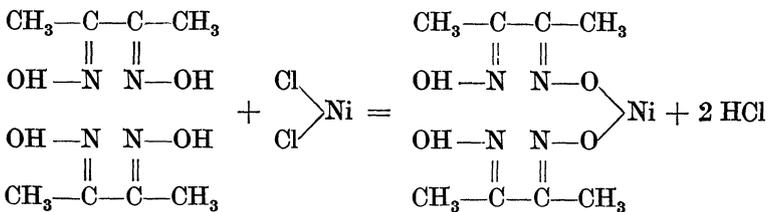
a) *Prüfung*: Bei der Dimethylglyoximprobe zur Erkennung eines Nickelgehaltes über 0,10% wird an einer durch Feilen oder dgl. blankgemachten Stelle ein Tropfen verdünnter Salpetersäure

(etwa 20%ige) 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.

b) *Bestimmung*: Von Nickelstahl mit etwa 3—5% wiegt man 1 g, von solchem mit weniger als 3% Nickel wiegt man 2 g ab. 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 heißem 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 20 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 Nickeloxydul über (10).

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

Chemischer Vorgang.



2 Mol Dimethylglyoxim = 1 Mol Nickeldimethylglyoxim



Das Nickeldimethylglyoxim kann als saures Salz einer salpetrigen Säure, in der Sauerstoff durch die Gruppe C_4H_6 ersetzt ist, aufgefaßt werden $(C_4H_6N_2O_2)_2NH_2$. Statt Dimethylglyoxim findet man auch vielfach die Bezeichnung Diacetyldioxim.

Bemerkungen.

(1) Scheidet man das Siliziumoxyd nicht ab, so können besonders bei siliziumreichen 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 Ferrisalze vorliegen, die Lösung braun bis gelbrot gefärbt ist. Aus der Ferrosalz enthaltenden Lösung scheidet sich Nickel schwer quantitativ ab. Zuviel Salpetersäure hindert die Fällung.

(3) Die Lösung soll nicht wärmer als 50^0 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 bis 100^0 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 von 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 Goochtiiegel abzusaugen. Dieser wird dann im Trockenschrank bei 110 bis 115° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Statt Goochtiiegel 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. Der Faktor zur Umrechnung auf Nickel ist 0,2031.

Chrom.

a) *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 Ammonpersulfat 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.

b) *Bestimmung*: 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 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 Wolfram-

säure 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). Nach Zugabe von 10 bzw. 20 ccm Ferrosulfatlösung (4), je nach Chromgehalt mittels einer Pipette, titriert man sofort (5) mit etwa $n/10$ -Permanganatlösung, deren Titer bekannt ist bis zur Rotfärbung.

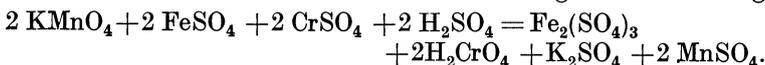
In einem zweiten Erlenmeyerkolben von 1000 ccm Inhalt bestimmt man den Wirkungswert der Ferrosulfatlösung, indem man zu 300 ccm Wasser 40 ccm Mangansulfatlösung und 10 bzw. 20 ccm Ferrosulfatlösung gibt und ebenfalls mit Kaliumpermanganat titriert. Hat man bei dieser Titration 36 ccm Permanganat verbraucht,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

$$\begin{array}{r} 36 \\ - 23 \\ \hline 13 \times \text{Titer der Permanganatlösung für Chrom.} \end{array}$$

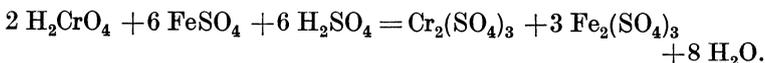
Chemischer Vorgang.

Der chemische Vorgang beim Lösen und Titrieren ist folgender: Durch das Auflösen des Stahles in Schwefelsäure wird das Eisen als Ferrosulfat 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 Ferrosalzen ist. Beim Auflösen in Schwefelsäure entweicht also nicht alle Karbidkohle als Kohlenwasserstoff.

Durch den Zusatz von Kaliumpermanganat wird der ausgeschiedene Kohlenstoff zerstört und das Ferrosulfat in Ferrisulfat und Chromsulfat verwandelt nach folgender Gleichung



Durch die Zugabe von Ferrosulfat wird dann das Chromat zu Chromisulfat reduziert unter Oxydation des Ferrosulfates zu Ferrisulfat



Die gelbe Farbe des Chromates verschwindet also bei genügender Zugabe von Ferrosulfat und macht der grünen des Chromisalzes Platz. Beim nun folgenden Titrieren mit Permanganat wird lediglich das nicht durch das Chromat oxydierte Ferrosulfat in Ferri-

sulfat verwandelt. Je mehr also an Chromat in der Lösung vorhanden war, desto mehr Ferrosulfat ist schon in Ferrisulfat verwandelt und um so weniger Permanganat wird verbraucht.

Bemerkungen.

(1) Bei hochgekohlten Chromstählen lösen sich die Karbide nur schwer in Schwefelsäure. Um dieselben in Lösung zu bringen, gibt man Salzsäure zu und dampft bis zum Abrauchen der Schwefelsäure ein.

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 phosphorhaltigen Mangansulfatlösung dient dazu, das gelblich gefärbte Ferrisulfat in farbloses Eisenphosphat überzuführen.

(4) Bei Schnelldrehstählen, die Vanadin enthalten, tritt bei Zusatz von Ferrosulfat 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 Zurücktitrieren mit Permanganat so lange Permanganat zugestzt 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 besseren 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 Ferrosulfat oxydiert wird.

Chrom-Schnellbestimmung. 2 g Stahl werden in einem 800 ccm-Becherglas in 10 ccm verdünnter Salpetersäure, 20 ccm verdünnter Schwefelsäure und 150 ccm heißem Wasser gelöst. Nach beendeter Lösung, die sehr schnell erfolgt, werden 20 ccm einer Kaliumpermanganatlösung zugesetzt, die 8 g Kaliumpermanganat im Liter enthält. Man fügt weitere 150 ccm warmes Wasser hinzu und kocht 4 Minuten. Den Überschuß an Permanganat reduziert man mit 8—10 ccm Mangansulfatlösung (100 g $MnSO_4$ auf 1 l), kocht einige Sekunden auf und filtriert schnell durch ein gewöhnliches 12,5 cm-

Filter mit Filterfasern in einen 1 l-Erlenmeyerkolben ab. Das erste Filtrat gibt man in das Becherglas zurück, da bei dem ersten Aufguß immer etwas fein verteiltes Mangansuperoxyd mit durch das Filter geht. Das Becherglas wäscht man dreimal und das Filter vier- bis fünfmal mit heißem Wasser aus, kühlt dann durch fortwährendes Schütteln unter fließendem Wasser ab und titriert wie üblich nach Zugabe von Ferrosulfat mit Permanganat.

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 eindampft und mit Äther im ROTHEschen 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 10%ige Natriumhydroxydlösung. Man kocht kurze Zeit, läßt den Niederschlag absetzen 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.

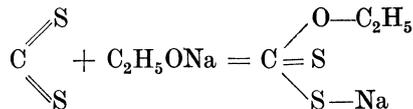
In das Filtrat des Chromniederschlages werden 20 ccm Schwefelsäure 1,84, 10 ccm Phosphorsäure 1,7 und 15 ccm Salpetersäure 1,2 zugesetzt und mit starker Flamme unter Zusatz einiger Glasperlen bis zum Auftreten weißer Dämpfe abgeraucht. Nach dem Abkühlen wird zweimal nach vorsichtigem Zusatz von je 25 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.

Eisentiter . 0,9124 = Vanadintiter.

Molybdänbestimmung.

a) *Qualitativ:* Molybdän läßt sich im Stahl sehr schnell dadurch nachweisen, daß man in eine salpetersaure oder schwefelsaure Lösung des Untersuchungsmaterials *tropfenweise* Kaliumxantho-

genat 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 gelöst. Nach dem Abkühlen wird die Lösung mit Natriumhydroxyd versetzt und filtriert. Dem mit Schwefelsäure angesäuerten Filtrat werden. Zinnchlorürlösung und einige Körnchen Rhodankalium zugegeben. Ist Molybdän vorhanden, wird die Lösung rot, durch Bildung von $\text{K}_3[\text{Mo}(\text{CNS})_6]$.

b) Zur *quantitativen* Bestimmung 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 Ammonpersulfat oxydiert. Man verkocht den Sauerstoff, verdünnt und leitet etwa 15—20 Minuten Schwefelwasserstoff ein (2). Nun läßt man etwa 1 Stunde bei etwa 80° absetzen (Erlenmeyerkolben mit Uhrglas zudecken). Filtriert das ausgefallene Molybdän- und Kupfersulfid durch qualitatives Filter, 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 ein 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 Wasser gelöstem Bleiacetat, läßt 10 Minuten kochen und warm absetzen. Das abgeschiedene Bleimolybdat 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.

Das gewogene Bleimolybdat (PbMoO_4) mit dem Faktor 26,14 multipliziert und durch die Einwaage dividiert, ergibt *Prozente Molybdän*.

Bemerkungen.

(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 einige Körnchen Ammonnitrat hinzu.

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

Kupfer.

a) *Prüfung*: Stähle mit mehr als 0,25% Kupfer können von kupferfreien Werkstoffen durch Eintauchen eines größeren Stückes in verdünnte Schwefelsäure (etwa 10—20%ig) 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.

b) *Bestimmung*: 10 g Stahl bzw. Roheisen 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, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser salzsäurefrei. Das Filter mit dem Sulfidnieder-

schlag wird in einem 200 ccm-Becherglas in 10 ccm rauchender Salpetersäure und 5 ccm konz. Schwefelsäure 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. Nach beendeter Elektrolyse wird die Elektrode abgenommen und gewogen wie bei Rotguß beschrieben.

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 und kocht kurz auf, bevor man Schwefelwasserstoff einleitet.

(2) Beim längeren Verbleiben des feuchten Kupfersulfidniederschlags 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.

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 ein bis zur Trockne und erhitzt allmählich bis zur Dunkelrotglut.

$$\frac{\text{Tiegel} + \text{WO}_3 + \text{SiO}_2}{\text{--- (Tiegel} + \text{WO}_3)} \\ \text{SiO}_2 \cdot 46,72 = \% \text{ Si}$$

$$\frac{\text{Tiegel} + \text{WO}_3}{\text{--- Tiegel leer}} \\ \text{WO}_3 \cdot 79,31 = \% \text{ W.}$$

Bemerkungen.

(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 gibt, wodurch das Filtrat trübe wird.

(5) Es empfiehlt sich, mit Rhodanamon 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.

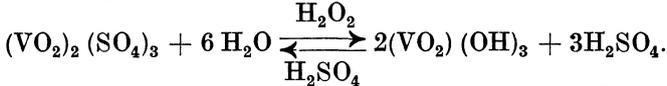
(7) Sollte die Wolframsäure durch Eisen, Vanadin oder Titan noch verunreinigt sein, so muß man sie nach dem Abrauchen mit Flußsäure und dem Wägen mit Natriumkarbonat aufschließen. Hierbei geht das Wolfram als Natriumwolframat in Lösung, während die Verunreinigungen zurückbleiben. Dieselben können dann abfiltriert, verascht und gewogen werden. Durch Abziehen von der Wolframsäureauswaage erhält man die reine Wolframsäure.

Vanadin.

a) *Prüfung*: Etwa 3 g Späne werden in 20%iger 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 $(\text{VO}_2)_2(\text{SO}_4)_3$ wird die Lösung rotbraun bis blutrot, in größerer Konzentration

bräunlichrosenrot gefärbt. Bei Gegenwart von überschüssigem Wasserstoffsuperoxyd kann Entfärbung eintreten durch Bildung gelber Orthoperoxovanadinsäure



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

b) *Bestimmung*: Durch potentiometrische Titration mit Umschlagselektrode.

Bei der potentiometrischen Titration macht man davon Gebrauch, daß, wenn eine austitrierte und eine nichttitrierte Lösung leitend miteinander verbunden werden, zwischen den beiden ein Strom fließt, hergerufen durch das verschieden hohe Potential der Flüssigkeiten. Durch Zugabe der Titrationslösungen wird das Potential kleiner und ist im Endpunkt der Titration Null. Praktisch arbeitet man folgendermaßen: Man verbindet die zu titrierende Flüssigkeit mit einer austitrierten Lösung mittels eines sogenannten Stromschlüssels. Derselbe besteht aus zwei T-Stücken, die an den langen, in die Lösung tauchenden Enden mit Filterschleim verstopft und an den kurzen Schenkeln mit Gummischlauch miteinander verbunden sind.

Die Rohre werden mit kaltgesättigter Kaliumsulfatlösung gefüllt und über die beiden offenen Enden bogenförmig ein Gummischlauch gezogen. In jedes der Bechergläser kommt ein Platindraht, die unter Zwischenschaltung eines einfachen Galvanometers (Millivoltmeter) miteinander verbunden werden. An Stelle einer austitrierten Lösung kann man eine Vergleichslösung benutzen. Dieselbe wird hergestellt durch Auflösen von 225 g Ferriammoniumsulfat und 1,5 g Ferrosulfat in 500 ccm 20%iger Schwefelsäure. Zur Titration verwendet man jeweils 10 ccm, die man mit 100—200 ccm Wasser verdünnt.

Da während der Titration zur Beschleunigung der Reaktionen tüchtig gerührt werden muß, bedient man sich am besten einer Rührvorrichtung.

Zur Vanadinbestimmung werden 1 g Stahl, bei Vanadingehalten über 1% 0,5 g bzw. weniger, im 600 ccm-Becherglas mit 30 ccm 15%iger Schwefelsäure und 50 ccm Phosphorsäure 1,3 (1) unter Erwärmen gelöst. Nach dem Lösen wird kochend bis zur starken Rotfärbung mit Kaliumpermanganat (25 g KMnO_4 im Liter) das Eisen, Chrom und Vanadin oxydiert. Nach kurzer Zeit wird festes Ferrosulfat (2) zugesetzt, bis die Lösung eine klare grüne Färbung zeigt.

Als dann verdünnt man mit 200 ccm 10%iger 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 Oxalsäure (5) einer Lösung von 12,5 g im Liter.

Nach konstanter Potentialeinstellung, d. h. wenn der Zeiger nicht mehr wandert, titriert man mit Ferrosulfat. Die hierzu verwendete Lösung enthält 3 g in 1000 ccm 20%iger Schwefelsäure und ist potentiometrisch gegen Kaliumpermanganat eingestellt (6).

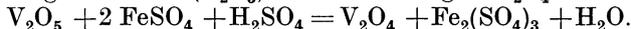
Aus dem Verbrauch an Ferrosulfat errechnet man den Vanadinhalt:

$$\frac{\text{Verbrauchte ccm Ferrosulfatlösung} \times \text{Titer der Lösung} \times 100}{\text{Einwaage}} = \% \text{ V.}$$

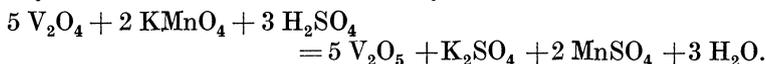
Bemerkungen.

(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 Ferrosulfat wird das hier sechswertige Chrom (CrO_3) zum dreiwertigen Cr_2O_3 reduziert und das fünfwertige Vanadin (V_2O_5) zum vierwertigen V_2O_4 .



(3) Bei 30° wird V_2O_4 mit Kaliumpermanganat zu V_2O_5 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.

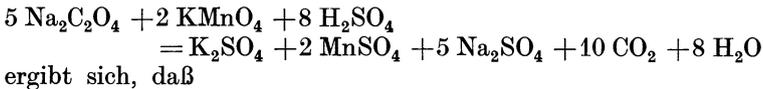
(5) Kaliumpermanganat wird in saurer Lösung durch Oxalsäure nach der Gleichung:



zerstört; während V_2O_5 in der Kälte durch Oxalsäure nicht reduziert wird.

(6) Zur Titerstellung der Ferrosulfatlösung benötigt man eine Lösung von etwa 7,5 g Kaliumpermanganat im Liter. Dieselbe wird mit Natriumoxalat eingestellt. Man löst 0,25 g Natriumoxalat nach Sörensen im 600 ccm-Becherglas in etwa 400 ccm 60 bis 70° heißem ausgekochtem destilliertem Wasser, setzt 20 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu und titriert mit der einzustellenden Kaliumpermanganatlösung, bis der Zeiger des Millivoltmeters den Nullpunkt erreicht. Beispiel:

0,25 g Na-Oxalat verbrauchten 15,8 ccm Kaliumpermanganat aus der Gleichung:



5 Na₂C₂O₄ = 2 KMnO₄ oder 670 g Na₂C₂O₄ = 316,05 g KMnO₄ entsprechen.

$$\text{Demnach } 0,25 \text{ g Na-Oxalat} = \frac{0,25 \cdot 316,05}{670} = 0,1161 \text{ g KMnO}_4$$

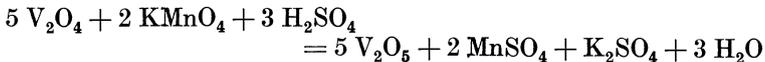
1 ccm der Kaliumpermanganatlösung enthält $\frac{0,1161}{15,8} = 0,007341$ g KMnO₄.

Mit dieser Kaliumpermanganatlösung wird der Wirkungswert der Ferrosulfatlösung zur Kaliumpermanganatlösung ebenfalls auf potentiometrischem Wege ermittelt.

Zu dieser Titration werden 100 ccm der einzustellenden Ferrosulfatlösung in einem 600 ccm-Becherglas mit 300 ccm destilliertem Wasser verdünnt und mit der eingestellten Kaliumpermanganatlösung titriert, bis der Zeiger des Millivoltmeters durch den Nullpunkt geht. Z. B.:

100 ccm Ferrosulfatlösung verbrauchten 5,4 ccm Kaliumpermanganat = 5,4 · 0,007341 = 0,03964 g KMnO₄, somit entsprechen 1 ccm Ferrosulfat $\frac{0,03964}{100} = 0,0003964$ g KMnO₄.

Aus der Gleichung:



ergibt sich, daß

2 KMnO₄ = 10 V oder 316,05 g KMnO₄ = 510 g V entsprechen. Demnach zeigt 1 ccm der Ferrosulfatlösung

$$\frac{0,0003964 \cdot 510}{316,05} = 0,0006397 \text{ g V an.}$$

Kobalt.

a) *Prüfung*: Etwa 1 g Späne werden in 25%iger Salzsäure gelöst. Eine blaugrüne Färbung des Filtrats zeigt die Gegenwart von Kobalt an.

b) *Bestimmung*: 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 in der Siedehitze mit 30 ccm einer 2%igen frisch bereiteten heißen Lösung von 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 Kobalti-nitroso- 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 Kobaltoxyduloxyd (9) Co_3O_4 gewogen. Die Auswaage mit 73,42 multipliziert und durch die Einwaage dividiert, ergibt *Prozente Kobalt*.

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 Nickeloxydul von der Co_3O_4 -Auswaage in Abzug gebracht.

Bemerkungen.

(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 ist, 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, Silizium 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 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 kann erhalten werden, 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 Nitroso- β -naphtholan wenden. 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 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 Nitroso- β -naphthol herrührt, welches in Wasser etwas löslich ist, beim Verbrennen aber keinen Rückstand hinterläßt.

(8) Man kann auch den Niederschlag, damit er besser verbrennt, mit einer Messerspitze Oxalsäure bestreuen, dadurch werden auch Verpuffungen verhindert.

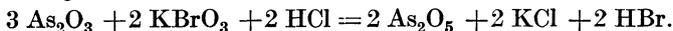
(9) Bei größeren Mengen Kobalt muß man, da das Kobaltoxyduloxyd oft etwas Kobaltoxyd einschließt, den Tiegelinhalt in Kobaltsulfat überführen und das Kobalt elektrolytisch betimmen.

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 eingeengu. 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 soweit, daß nur noch etwa 25—30 ccm im Kolben verbleiben, bzw. bis der Kolbeninhalt dickflüssig wird und 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 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:



Die verbrauchten Kubikzentimeter Kaliumbromat mit 0,3745 multipliziert und durch die Einwaage dividiert ergeben Procente Arsen.

2. Durch Titration mit Jodlösung.

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



Die verbrauchten Kubikzentimeter Jodlösung mit 0,3745 multipliziert und durch die Einwaage dividiert, ergeben Procente Arsen.

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 Magnesiainmixture. Nachdem man 12 Stunden hat stehen gelassen, wird filtriert, verascht und als Magnesiumpyroarseniat gewogen. Auswaage mit 48,27 multipliziert und durch die Einwaage dividiert, ergibt Procente Arsen.

Bemerkungen.

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

(2) Ohne Zugaben von Bromkali und Hydrazinsulfat ist die Destillation nach zweimaligem Destillieren nicht quantitativ.

(3) In der Kälte ist der Umschlag schlecht zu sehen, beim Erhitzen auf 60—70° verflüchtigt sich das Arsentrichlorid 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.*1. In legierten Stählen.*

10 g werden im 400 ccm-Becherglas in 60 ccm Salzsäure 1,19 gelöst. Man dampft zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne. Röstet etwa 1 Stunde bei 130° und nimmt mit 40 ccm Salzsäure 1,12 auf, verdünnt mit 120 ccm heißem Wasser, kocht auf und filtriert die Kieselsäure durch 11 ccm Schwarzbandfilter (1) in ein 400 ccm-Becherglas niedrige Form ab. Filtrat und Waschwasser werden auf etwa 60 ccm eingedampft, durch tropfenweise Zugabe von Salpetersäure 1,4 oxydiert und bis zur Sirupdicke eingengt, wobei sich jedoch noch keine Kristalle ausscheiden dürfen. Hierauf spült man in einem ROTHEschen Schüttelapparat unter Verwendung von möglichst wenig Salzsäure 1,12 (2). Nachdem man gut umgeschüttelt hat gibt man zur möglichst 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 eventuell 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, nochmal 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 Salpetersäure 1,4 und 7 g Kaliumchlorat hinzugegeben und erhitzt bis alles Chrom in Chromat übergeführt ist. Hierauf gibt man 10 g Ammonchlorid und kohlenstoffsaures Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu. Die Lösung wird gekocht bis kein Ammoniakgeruch mehr wahrnehmbar ist. Der durch qualitativen 11 cm-Filter filtrierte und mit heißem Ammonnitratwasser gewaschene Niederschlag wird mit heißer Salpetersäure 1,2 vom Filter gelöst und die Fällung nach Oxydation mit Kaliumchlorat wiederholt (6). Der so chromfrei erhaltene Niederschlag wird mit heißer Salzsäure 1,12 in ein 800 ccm-Becherglas mit eingeschmolzenem Siedesteinchen gelöst, auf 150 ccm verdünnt und mit verdünntem Ammoniak und Lackmus schwach alkalisch gemacht. Nach Zugabe von 4 ccm Salzsäure 1,12 wird die Lösung ohne zu erwärmen, so lange gerührt, bis sie vollständig klar ist. Man verdünnt auf 400 ccm, gibt 15 ccm Essigsäure und 20 ccm Ammoniumthiosulfatlösung (7), (30%ig) hinzu, und erhitzt bis alles Eisen reduziert ist. Hierauf fällt man in der siedenden Lösung das Aluminium mit 20 ccm Diammoniumphosphatlösung 10%ig durch 15 Minuten langes Kochen. Der Niederschlag wird durch ein 11 cm-Weißbandfilter filtriert (8), 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 der Neutralisation wie oben wiederholt, jedoch mit dem Unterschied, daß der Ammoniumphosphatzusatz diesmal vor dem Aufkochen unmittelbar nach der Thiosulfatzugabe (9) erfolgt. Der durch 11 cm-Weißbandfilter mit Filterschleim filtrierte Niederschlag wird gut ausgewaschen, getrocknet und langsam (10) verascht. Man glüht den Niederschlag möglichst bei einer Temperatur von 1200° etwa 2 Stunden lang. Der Faktor zur Umrechnung auf Prozente Aluminium beträgt 22,11 dividiert durch die Hälfte der Einwaage.

2. In unlegierten Stählen.

10 g werden im 400 ccm-Becherglas mit 60 cm Salzsäure 1,19 gelöst und geröstet (11). Der Rückstand wird mit 40 ccm Salzsäure 1,12 aufgenommen und durch tropfenweise Zugabe von Salpetersäure 1,4 oxydiert. Die Kieselsäure wie üblich abfiltriert. Das Filtrat wird kalt in einen 500 ccm-Meßkolben gebracht und portionsweise, unter jeweiligem kräftigen Schütteln (12), 130 ccm Natronlauge (aus Natrium hergestellt) zugegeben. Nach nochmaligem kräftigen Schütteln läßt man die Probe 3 Stunden stehen, füllt zur Marke auf und filtriert die gut geschüttelte Probe durch ein trockenes Faltenfilter. Vom Filtrat werden 250 ccm = 5 g in ein 600 ccm-Becherglas gebracht. Nach Zugabe von Lackmuspapier wird mit Salzsäure 1,12 schwach ammoniakalisch gemacht und mit 4 ccm Salzsäure 1,12 wieder angesäuert. Nach Zugabe von 20 ccm Natriumphosphatlösung, 40 ccm Natriumthiosulfatlösung und 15 ccm Essigsäure wird 15 Minuten gekocht. Der Niederschlag wird durch 11 cm-Weißbandfilter abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen und verascht.

Um das Aluminium zu reinigen, wird der Tiegelinhalt in 10 ccm Salzsäure 1,12 gelöst und die Fällung wiederholt.

Bemerkungen.

(1) Bei hochlegierten Stählen wird die Kieselsäure verascht und mit Schwefelsäure-Flußsäure abgeraucht. Der hierbei verbleibende Rückstand muß mit Kaliumbisulfat 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 möglich ist.

(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 Wasserstoffsperoxyd erscheint Vanadin bräunlichrot. Kleine Mengen Titan färben braungelb, größere

Titanmengen scheiden oft flockiges Titandioxyd ab. Fehlen Legierungselemente, zeigt die ausgeätherte Lösung hellgelbe bis hellgrüne Farbe.

(6) Wenn der Niederschlag noch chromhaltig ist, was bei hochchromhaltigen Materialien vorkommen kann, wird die Fällung ein drittes Mal wiederholt.

(7) Das Ammoniumthiosulfat dient zur Reduktion des Eisens, je nach Menge desselben muß eventuell die Zugabe vermehrt werden.

(8) Die Trübung des Filtrats rührt von dem bei der Reduktion des Eisens entstandenen Schwefel her und kann deshalb vernachlässigt werden.

(9) Um bei Anwesenheit von Titan die Bildung von Metatitansäure zu verhindern, die sich nur schwer in Titanphosphat umwandeln läßt, muß der Thiosulfatzusatz vor dem Aufkochen erfolgen.

(10) Möglichst langsames Veraschen ist notwendig, weil Aluminiumphosphat leicht unverbrannte Filterkohle einschließt, die nur schwer auszubrennen ist.

(11) Die Temperatur darf hierbei 130° nicht überschreiten, weil sich sonst Aluminiumchlorid verflüchtigen kann.

(12) Das Schütteln ist sehr wichtig, da der starke Niederschlag von Eisenhydroxyd leicht zusammenballt und dann verhindert, daß das zunächst ausgeschiedene Aluminiumhydroxyd als Natriumaluminat in Lösung geht.

Stickstoff.

10 g der Späne werden in einem 200 ccm-Becherglas in 60 ccm Salzsäure 1,19 gelöst (1). Die Säure möglichst weit abgedampft und die Flüssigkeit mit 150 ccm Wasser in einen 1000 ccm-Stehflaschenkolben 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 Kugelvorstoß 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 20%ige 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 Methylrotes in grünlichgelb umschlägt (8). Bei Verwendung neuer Lösungssäure und neuer Kalilauge muß ein Blindversuch gemacht werden.

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.

Bemerkungen.

(1) Stickstoff liegt im Stahl nur in Form von Nitrid vor. Beim Lösen in Säure wird dieses in Ammoniak übergeführt, das dann aus alkalischer Lösung abdestilliert werden kann.

(2) Unlegierter Stahl ist in Säure vollständig löslich. Bei legiertem Werkstoff können unlösliche Nitride vorliegen. Diese werden abfiltriert, einige Male mit salzsäurehaltigem Wasser gewaschen und nach dem Veraschen mit Natriumbisulfat unter Zusatz einiger Kubikzentimeter konzentrierter Schwefelsäure aufgeschlossen. Der wäßrige Auszug wird mit dem Säurelöslichen vereinigt und dann destilliert.

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

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

(5) Praktischer ist die Verwendung des KRUPPSchen Stickstoffbestimmungsapparates.

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

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

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

Ferro-Chrom.

1 g feinstgeriebene Probe werden mit 10 g Natriumsuperoxyd in einem Eisen- oder Nickeltiegel (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, was nach etwa 2 Minuten der Fall 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 übergießt ihn mit destilliertem Wasser bis er gerade bedeckt ist. 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. Der Tiegel und Deckel wird 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.

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 stehen gelassen und mit Natriumthiosulfat unter Verwendung von 0,5 ccm Stärkelösung als Indikator bis zur Entfärbung titriert.

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

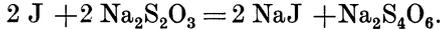
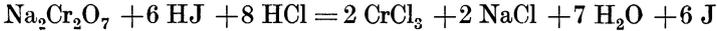
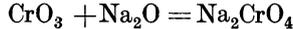
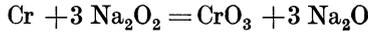
0,14142 g $K_2Cr_2O_7$ entsprechen 0,05 g Cr.

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

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

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

¹ Von der Firma HALDENWANGER, Spandau, werden seit einiger Zeit *Alsint-Tiegel* geliefert, die 30 und mehr Aufschlüsse aushalten. Zu beachten ist, daß das beim Auslaugen der Schmelze an der Tiegelfwandung haften bleibende Eisenoxyd bei weiterer Benutzung nicht stört. 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.

Chemischer Vorgang.**Bemerkungen.**

(1) Bei Verwendung von Eisentiegel ist die gelöste Schmelze oft durch reduziertes Chromat grün gefärbt. Man gibt dann beim Kochen einige Körnchen Natrium-superoxyd zu, wodurch wieder Chromat entsteht.

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

(3) Löst man die Schmelze in kaltem Wasser ohne das Natrium-superoxyd 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 verloren geht, $2 \text{H}_2\text{CrO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2 + 3 \text{HCl} = 2 \text{CrCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O} + 4 \text{O}$.

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 hat.

(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 Chromi-Ion stark grün gefärbt ist.

(6) Das Titrieren der mit Schwefelsäure sauer gemachten und mit Ferrosulfat 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 stehen läßt. Bei sofortiger Titration erhält man zu hohen Thiosulfatverbrauch.

Ferro-Mangan.

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

Ferro-Molybdän.

1 g der feingepulverten Probe wird in einem Nickeltiegel mit 5 g Natriumsuperoxyd aufgeschlossen. Der Schmelzkuchen wird in Wasser gelöst, gekocht und auf 1000 ccm aufgefüllt und durch ein trockenes Faltenfilter in einen trockenen Kolben filtriert. Vom Filtrat werden 250 ccm = $\frac{1}{4}$ 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 12 $\frac{1}{2}$ cm-Weißbandfilter mit Filterfasern, wäscht zuerst mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt ist, und dann mit warmem, alkoholhaltigem Wasser. Der Niederschlag wird vorsichtig im Porzellantiegel verascht und durch vorsichtiges Glühen bei höchstens 550° in Molybdänsäure übergeführt. Die gewogene Molybdänsäure muß noch auf Verunreinigungen 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 ebenfalls abfiltriert und mit schwach schwefelammonhaltigem Wasser ausgewaschen, gegluht und gewogen (2). Die gefundenen Kupferoxydmengen sind ebenfalls vom Gewicht der ungelösten Molybdänsäure in Abzug zu bringen.

Das auf diese Art ermittelte tatsächliche Gewicht der Molybdänsäure mit 66,67 multipliziert und durch 0,5 dividiert ergibt Prozente Molybdän.

Bemerkungen.

(1) Bei Anwesenheit von Wolfram entsteht beim Ansäuern von 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.

Ferro-Silizium.

1. Das im Hochofen hergestellte Ferrosilizium mit einem Siliziumgehalt bis 15%. Hiervon wird 1 g in 20 ccm Salzsäure 1,12 und 2 ccm Brom gelöst. Nach dem vollständigen Lösen dampft man zur Trockne, röstet, nimmt mit Salzsäure 1,19 auf und verfährt wie bei Silizium im Stahl.

2. Das im Elektroofen hergestellte Ferrosilizium mit einem Siliziumgehalt bis 90%. Hiervon wird bis zu einem Siliziumgehalt von 45% 1 g, über 45% 0,5 g in der Achatschale feingerieben und im Nickel- oder Eisentiegel aufgeschlossen. Zu diesem Zwecke wird das Ferrosilizium 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 dann 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, eventuell mit Hilfe von Gummiwischer und Salzsäure 1,19. Nun gibt man die Lösung in eine flache Porzellanschale, gibt solange Salzsäure 1,19 hinzu (2), bis alles Eisenhydroxyd in Lösung gegangen 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 muß man zur quantitativen Abscheidung der letzten Reste der gelösten Kieselsäure noch zweimal zur Trockne dampfen. Dieselbe wird ebenfalls abfiltriert und im Platintiegel verascht (4). Nach dem Wägen wird die Kieselsäure mit Wasser befeuchtet; dann 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:

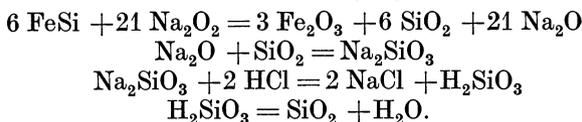
Der Aufschluß des Fe-Si erfolgt durch Natriumhydroxyd und Salpeter im geräumigen Reinnickel- oder Silbertiegel. Ungefähr 10 g Natriumhydroxyd und 2 g Salpeter werden im Tiegel niedergeschmolzen, die Schmelze wird durch vorsichtiges Schwenken des Tiegels in bekannter Weise an den Tiegelwandungen so verteilt, daß diese möglichst vollständig davon bedeckt sind. Die Unter-

seite des Tiegeldeckels wird durch Verschmelzen eines Stückchens Ätznatron ebenfalls überzogen. Nach Erkalten des Tiegels bringt man 0,4672 g (auf Basis des derzeit geltenden Atomgewichtes des Si) feinst gepulvertes Fesi möglichst gleichmäßig auf den Schmelzkuchen, bedeckt dieses Fe-Si mit etwa 0,5 g gepulverten Ätznatron und 0,5 g Natriumbikarbonat, um Verpuffung des beim Aufschluß entstehenden Wasserstoffes zu verhindern. Außerdem fügt man noch zwei Tropfen etwa 30%iger 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 Beginne der Reaktion, die sich durch Gasentwicklung bzw. Gasentweichen zwischen oberem Tiegelrand und Deckel anzeigt. Ist die erste Reaktion vorbei, so wird der Tiegel etwas stärker erhitzt, bis die Menge ruhig fließt und etwa 10 Minuten in Fluß erhalten. Gegen Schluß wird auch der Tiegeldeckel bei schräg nach unten gerichtetem Brenner mit der Flamme überfächelt. Es empfiehlt sich, den Tiegeldeckel die ganze Zeit über durch leichtes Niederhalten mit der Tiegelzange an den Tiegel anzudrücken, um Verluste an Silizium zu verhindern.

Nach dem Erkalten des Aufschlusses wird die Schmelze womöglich nach Ausbringung des Schmelzkuchens in der Porzellanschale in verdünnter Salzsäure gelöst, die Lösung vorsichtig mit Salzsäure angesäuert (Schale mit Uhrglas bedeckt halten!) und im geeigneten Bade zur Staubtrockne verdampft, hierauf die Schale mit Rückstand 2 Stunden auf etwa 150⁰ erhitzt. Nach Abkühlen wird der Rückstand mit möglichst wenig konz. Salzsäure befeuchtet und nach etwa 10 Minuten mit heißem Wasser versetzt und filtriert. Das Auswaschen auf dem Filter erfolgt mit möglichst wenig salzsäureversetztem Wasser in bekannter Weise 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 versacht und der Glührückstand gewogen: Wägung 1.

Die im Tiegel verbleibende, nicht ganz reine Kieselsäure wird mit reiner Flußsäure unter Zusatz einiger Tropfen verdünnter Schwefelsäure abgeraucht, der Rückstand bis zur Gewichtskonstanz scharf gegläht 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 Ferrosiliziums an Silizium.

Chemischer Vorgang.**Bemerkungen.**

(1) Man kann auch mit der zehnfachen Menge Natrium-Kaliumkarbonat aufschließen, muß aber dann einen Platintiegel benutzen, da KNaCO_3 höherer Temperatur bedarf. Hierbei ist ein sehr gutes Mischen notwendig, denn wenn Ferrosilizium am Boden des Tiegels liegen bleibt, legiert es sich beim stärkeren Erhitzen mit dem Platin und der Tiegel wird durchgefressen.

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

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

(4) Um größere Mengen Kieselsäure vollständig wasserfrei zu erhalten, müssen dieselben mindestens 15 Minuten auf 1000° erhitzt werden. Z. B.:

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

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

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

Ferro-Vanadin.

Potentiometrische Schnellbestimmung mit Umschlagselektrode.
0,5 g Ferrovanadin werden in 20 ccm Salpetersäure (1,20) 1 ccm Salzsäure (1:1) und 10 ccm konz. Schwefelsäure im 400 ccm-Becherglas gelöst und die Lösung bis zum Rauchen der Schwefel-

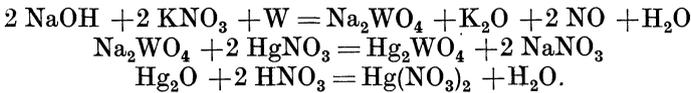
säure erhitzt. Dann läßt man abkühlen, verdünnt mit 200 ccm 10%iger Schwefelsäure und gibt unter ständigem Umrühren in der Rührvorrichtung der potentiometrischen Apparatur in der Kälte zunächst bis zur schwachen Rosafärbung Kaliumpermanganat einer Lösung von 6 g im Liter und dann noch einen Überschuß von 5 ccm zu. Nach 1 bis 2 Minuten langem Einwirken zerstört man das überschüssige Kaliumpermanganat durch Zugabe von 6—7 ccm einer 12,5 g im Liter enthaltenden Oxalsäure und titriert kalt nach konstanter Potentialeinstellung mit einer gegen Kaliumpermanganat eingestellten Ferrosulfatlösung, die 50 g in 1000 ccm 20%iger Schwefelsäure enthält, unter Verfolgung der Potentialkurve oder gegen die Umschlagselektrode.

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 soweit 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 30%igem Wasserstoffsuperoxyd aufgeköcht 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 Quecksilberoxydulnitrat (Merkuronitrat) und etwas Quecksilberoxyd, welches man in Wasser aufgeschlämmt hat (3). Man kocht auf, läßt das Merkurowolfram absetzen und prüft, nachdem die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit klar geworden ist, auf Vollständigkeit der Fällung. Jetzt wird filtriert und das Filter mit heißem merkuronitrathaltigem Wasser gründlich ausgewaschen. Den am Glasstab bzw. der Becherglaswandung festhaftenden 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 79,31 multipliziert ergibt Prozente Wolfram.

Chemischer Vorgang.



Bemerkungen.

(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 Silizium, der Niederschlag das gesamte Eisen und Mangan.

(3) Durch den Zusatz größerer Mengen der stets etwas sauren Quecksilberoxydulnitratlösung 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 aufgeschlämmtes Quecksilberoxyd zur Bindung der Säure hinzu.

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

Zweiter Teil: Metalle.

In dem Tiegel von Platin
Schmilz nicht Kupfer, Silber, Zinn,
Antimon, Arsen und Blei,
Wismut, ätzend Alkalei
Tust du's doch, dann lieber Gott,
Geht der Tiegel dir kapott.

Aluminium-Aluminiumlegierungen.

Verunreinigungen sind Silizium, 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 kalt gesättigte 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 nun Aluminium und Zinn. Das Zinn, das als Sulfostannat in Lösung ist, wird durch Zugabe von verdünnter Schwefelsäure 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 verdünnter Salpetersäure 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 und Mangan nach Zusatz von Ammonchlorid mit wenig Ammoniak (1) und Wasserstoffsuperoxyd, kocht auf, filtriert durch 11 cm qualitatives Filter, löst mit wenig verdünnter Salzsäure vom Filter in einen 300 ccm-Erlenmeyerkolben, dampft ein, reduziert durch tropfenweise Zugabe von Zinnchlorürlösung und titriert das Eisen nach REINHARDT mit Permanganatlösung, wie in Rotguß beschrieben. Das Mangan wird in einer besonderen Einwaage von 5 g nach VOLHARD wie in Stahl bestimmt.

Im Filtrat vom Eisen fällt man Magnesium mit 25 ccm Natriumphosphat, läßt 24 Stunden in der Kälte stehen, filtriert, wäscht mit Ammoniakwasser aus, trocknet und glüht stark (2). Die ausgewogene Menge Magnesiumpyrophosphat mit 21,84 multipliziert und durch die Einwaage dividiert ergibt *Prozente Magnesium* (3).

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. Auswaage mit 42,90 multipliziert und durch die Einwaage dividiert, ergibt *Prozente Zink*.

Man kann auch Zink elektrolytisch bestimmen, indem man 1 bzw. 10 g Metall in Natronlauge löst, zum vollständigen Abscheiden von Eisen und Mangan 5 ccm 3%iges Wasserstoffsuperoxyd zusetzt, den verbleibenden Rückstand abfiltriert, mit heißem Wasser auswäscht und im Filtrat Zink auf verkupferten (4) Elektroden niederschlägt. Man elektrolysiert bei gewöhnlicher Temperatur mit 0,5—1 Amp. Zur Unterbrechung des Stromes hebt man das Netz allmählich aus dem Bad und spritzt gleichzeitig vom oberen Rand her mit destilliertem Wasser ab, wäscht dann nochmals gründlich mit Wasser, spült mit Alkohol und trocknet bei 100° im Trockenschrank.

Mangan: 5 g Späne in Salzsäure lösen mit Salpetersäure 1,4 oxydieren und das Mangan wie im Stahl durch Titration mit Kaliumpermanganat bestimmen.

Silizium: (5) 1 bzw. 10 g Späne werden in 20 bzw. 150 ccm Säuremischung (6) gelöst. Man erwärmt zunächst gelinde bis zur vollständigen Zersetzung des Metalls, dampft ab und erhitzt bis zur Entwicklung von Schwefelsäuredämpfen. Der erkaltete Rückstand wird mit 200 ccm Wasser aufgenommen. Das Gemisch von Silizium und Siliziumdioxid filtriert man durch 11 cm-Weißbandfilter mit Filterschleim ab (7) und verascht das Filter im Platintiegel. Den Rückstand schmilzt man mit dem fünffachen Gewicht von Natrium-Kaliumkarbonat und löst nach beendigtem 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 geblüht und der Tiegel zurückgewogen. Aus der Gewichts-differenz ergibt sich der Gehalt an *Gesamtsilizium* durch Multiplikation mit 46,72 bzw. 4,672.

Zur Bestimmung des freien Siliziums werden 1 bzw. 10 g Späne im 400 ccm-Becherglas mit 100 ccm bleifreier Schwefelsäure 1,6 durch schwaches Kochen in Lösung gebracht (8). 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 (9). Der Niederschlag wird mit heißem Wasser gut ausgewaschen, bei 200° getrocknet und gewogen. Die Auswaage ist die Summe des im Aluminium enthaltenen freien Siliziums und des Siliziumdioxys. Zur Berechnung, welche Mengen als freies Silizium vorhanden sind, verfährt man wie folgt: Angenommen bei der Ermittlung des Gesamtsiliziums hätten wir eine Auswaage von 0,0250 g. Bei der Bestimmung: freies Silizium + Siliziumdioxid 0,0200 g ausgewogen, so entspricht die Differenz von $0,0250 - 0,0200 = 0,0050$ g der Sauerstoffmenge, welche nötig wäre, um das freie Silizium in Siliziumdioxid überzuführen. Die so errechnete Sauerstoffmenge mit 87,69 multipliziert und durch die Einwaage dividiert, ergibt den *Gehalt an freiem Silizium*. In unserem Fall 0,0043.

Bei weniger genauen Bestimmungen wird der nach dem Auflösen in Säuremischung erhaltene Rückstand von Silizium und Siliziumdioxid filtriert und im Platintiegel verascht. Die Auswaage ergibt metallisches Silizium und Siliziumdioxid. 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 Silizium. Durch Abrauchen mit Salpetersäure und Flußsäure erhält man durch eventuelle Gewichtsverminderung den Gehalt an metallischem Silizium.

Stickstoff: Man versetzt 10 g Aluminium mit 300 ccm reiner 10%iger Kalilauge im Kjeldahlkolben. Dann verschließt man mit dem Kjeldahlaufsatz, an dem ein Liebigkühler mit Kugelvorstoß angeschlossen ist, und destilliert das entstandene Ammoniak über. In der Vorlage befindet sich eine genau gemessene Menge n/100 Schwefelsäure. Durch Zurücktitrieren mit n/100 Natron-lauge und Methylrot als Indikator wird die verbrauchte Schwefel-säure festgestellt. Die Kubikzentimeterzahl mit 0,0014 multipliziert ergibt *Prozente Stickstoff*. (Nähere Anleitung siehe Stickstoffbestimmung im Stahl.)

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

Eine Verbrennung im Corleiskolben läßt sich deshalb nicht gut durchführen, weil entgegengesetzt wie beim 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, so daß das Metall vor vollständigem Durchglühen geschützt wird. Richtige Werte erhält man, wenn man die Verbrennung mit Hilfe von Kupferoxydpulver vornimmt (10). 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 siedend heißen 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 Arsentrisulfid durch einen bei 100° getrockneten und gewogenen Goochziegel, wäscht mit etwas schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, trocknet und wiegt. Auswaage mit 60,90 multipliziert und durch die Einwaage dividiert, ergibt *Prozente Arsen*.

Im Filtrat von Arsen kann man Phosphor nach dem Verreiben des Schwefelwasserstoffes als Ammoniumphosphormolybdat fällen, indem man genau so arbeitet, wie bei Phosphor im Stahl angegeben.

Titan: (11) Der bei der Siliziumbestimmung nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure im Platintiegel verbliebene Rückstand (12) wird mit Natriumpyrosulfat aufgeschlossen. Die Schmelze mit 5%iger kalter (13) Schwefelsäure aufgenommen und mit dem Filtrat des Siliziums 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 ccm 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 3%iges Wasserstoffsuperoxyd zu und füllt bis zur 100 ccm-Marke. In ein zweites Neßlerrohr hat man 88 ccm Wasser und 5 ccm Schwefelsäure 1,84 (14) gegeben. Nach dem Abkühlen fügt man 5 ccm 3%iges Wasserstoffsuperoxyd hinzu und bis zur Farbenübereinstimmung aus einer Bürette Titanvergleichslösung. Diese wird folgendermaßen hergestellt: 7—8 g Titankaliumfluorid werden in einer Platinschale vorsichtig erwärmt und durch schwaches Durchglühen entwässert. Nach dem Erkalten wägt man 0,5013 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 0,0001 g Titan. Durch Multiplikation der benötigten Kubikzentimeter mit dieser Zahl und Division durch die Einwaage (5 g) erhält man den Titangehalt der Aluminiumlegierung.

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) 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.

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

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

(5) Das Silizium liegt im Aluminium als Siliziumdioxid, Silizid, und freies Silizium vor. In siliziumreichen Legierungen, die viel Kohlenstoff enthalten, z. B. im Simanal, hinterbleibt beim Abrauchen mit Flußsäure nicht metallisches, sondern blauschwarzes Siliziumkarbid oder Siloxikon $\text{Si}_2\text{C}_2\text{O}$. Dieser Rückstand muß mit Ätznatron und Soda bzw. Soda und etwas Salpeter aufgeschlossen werden.

6. 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 Silizium als Siliziumwasserstoff 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.

7. Da graphitisches Silizium beim Lösen und Verdünnen der Probe leicht durchs Filter geht, filtriert man durch Filterschleim und wäscht mit schwefelsäurehaltigem Wasser aus.

8. 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.

9. Da es sich gezeigt hat, daß metallisches Silizium durch Flußsäure angegriffen wird und auch beim Glühen schon zu Siliziumdioxid oxydiert wird, so kann man die schnelle Methode von LAVIN für genaue Analysen nicht verwenden.

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

11. Die Bestimmung des Titans beruht darauf, daß saure Titansäurelösungen mit Wasserstoffsuperoxyd eine intensive Gelbfärbung ergeben, die mit der Menge der Titansäure zunimmt.

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

13. Titansulfat löst sich leicht in kaltem, nicht in heißem Wasser. Sollte der Aufschluß mit Natriumbisulfat 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 Bisulfat wegen der Neigung des Titansulfates zum Hydrolysieren nicht immer der Fall ist.

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

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 Kaliumchromat. 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 Ferrichlorid 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 ein bei 110° getrockneten und gewogenen Goochtiiegel filtriert und mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Wieder bei 110° getrocknet und als Arsentrisulfid ausgewogen. Die Auswaage mit 6,090 multipliziert, ergibt *Prozente Arsen*.

Zur Schwefelbestimmung erhitzt man 1 g der Probe unter Durchleiten von Sauerstoff etwa 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 Waschflasche in ein 800 ccm-Becherglas gespült, das Brom verkocht und mit Ammoniak neutralisiert. Durch Zusatz von 20 ccm Bariumchlorid in die siedende schwach salzsaure Lösung wird die Schwefelsäure als Bariumsulfat ausgefällt. Der Niederschlag wird nach 4 Stunden durch ein 11 cm-Weißbandfilter mit etwas Filterschleim abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, verascht und gewogen. Die Auswaage mit 13,73 multipliziert, ergibt *Prozente Schwefel*.

Hat man keinen Marsofen zur Verfügung, führt man die Schwefelbestimmung wie folgt aus: 5 g des fein geriebenen Metalls werden mit der sechsfachen Gewichtsmenge einer Mischung gleicher Teile Natriumsuperoxyd und Soda im Porzellantiegel 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 Kohlensäure verkocht und mit 20 ccm Bariumchlorid der Schwefel wie oben gefällt.

Blei.

Als Verunreinigungen können Antimon, Arsen, Kupfer, Wismut, Eisen, Kadmium, Mangan, Nickel und Kobalt vorhanden sein. Zur Bestimmung derselben 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, weiter behandelt.

Die nun klare Lösung wird mit 62—63 ccm konzentrierter Schwefelsäure 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 Schwefelammonniederschlages vereinigt und dient zur Bestimmung von Arsen und Antimon.

Das Filtrat mit dem aus Blei, Kupfer, Silber, Wismut, Kadmium, Zink, Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan bestehenden Rückstand der Schwefel- und Sodaschmelze wird in einem kleinen Becherglas mit verdünnter Salpetersäure 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), aufgekocht und das Bleisulfat abfiltriert. In das Filtrat des Bleisulfates leitet man Schwefelwasserstoff ein und fällt so Kupfer, Wismut, Silber und Kadmium, während Eisen, Zink, Mangan, Nickel und Kobalt in Lösung bleiben. Nachdem sich die Sulfide zusammengeballt haben, filtriert man durch ein kleines Weißbandfilter, wäscht mit heißem Wasser gut aus, bringt Filter samt Niederschlag in das Fällungsgefäß zurück und löst in wenig Salpetersäure. Die Filterfasern werden nun abfiltriert und das Filtrat zur Vertreibung der Salpetersäure, mit Schwefelsäure abgeraucht. Nach dem Erkalten nimmt man mit wenig Wasser auf und neutralisiert mit reinem aus 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 aus-

gewaschen hat, wird der Niederschlag mit heißer verdünnter Salpetersäure vom Filter gelöst. Diese Lösung wird in einem gewogenen Porzellantiegel eingedampft und durch vorsichtiges Glühen in Wismutoxyd übergeführt. Faktor für die Umrechnung ist 0,8970. Man erhält *Prozente Wismut*.

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

Das Filtrat von Chlorsilber wird fast bis zur Trockne eingedampft und durch Zugabe von Soda in die kochende Lösung das Kadmium 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 Kadmiumoxyd. Der Faktor zur Umrechnung auf *Kadmium* ist 0,8754.

Das Filtrat vom Silber- und Kadmiumsulfid 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. Der Faktor für die Umrechnung von Kupferoxyd in *Kupfer* ist 0,7989. 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 ausgefallten Sulfide von Kupfer, Wismut, Silber und Kadmium enthält noch Zink, Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan. Man bringt es in einen Stehkolben von 500 ccm, macht es 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 Waschwasser. 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 Salpetersäure möglichst weit, verdünnt mit Wasser, macht ammoniakalisch und fällt das Nickel mit Dimethylglyoxim. Man filtriert, wäscht mit Wasser gut aus, verascht und wiegt als Nickeloxyd. Faktor zur Umrechnung von Nickeloxyd auf *Nickel* ist 0,7858. Im Filtrat vom Nickeldimethylglyoxim prüft man mit der Boraxperle auf Kobalt. Die Nickeloxyauswaage von der Nickel- und Kobaltoxydauswaage abgezogen, ergibt Kobaltoxyd. Der Faktor für die Umrechnung auf *Kobalt* ist 0,7342.

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 Eisenoxyd 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 aufgeschlämmtes 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. Zinkoxydauswaage mit 0,8034 multipliziert ergibt *Zink*.

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 Manganoxyduloxyd gewogen. Faktor zur Umrechnung auf *Mangan* ist 0,7203.

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 Magnesiamixtur, Arsen als Magnesiumammonarseniat 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. Die Auswaage von Magnesiumarseniat mit 0,4826 multipliziert, ergibt *Arsen*.

Zur Bestimmung des Antimons wird das Filtrat des Magnesiumammonarseniats 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 Porzellantiegel eingedampft, durch Zugabe einiger Tropfen konzentrierter Salpetersäure bei aufgelegtem Uhrglas oxydiert und nach dem Vertreiben der überschüssigen Säure stark geglüht. Die Auswaage von Sb_2O_4 mit 0,7919 multipliziert, ergibt *Antimon*.

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

Bemerkungen.

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

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

(3) Das gewöhnliche Natriumhydroxyd enthält meistens Tonerde, die dann als Wismut mit ausgefällt werden würde.

(4) Die Zugabe von Cyankalium ist erforderlich, um das Kadmium in Kadmiumcyankalium 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 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 Verdünnen in Lösung gebracht. Nach dem Abkühlen werden 40 ccm konz. Schwefelsäure 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 verdünnter Salpetersäure 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 der vom Bleisulfat filtrierten Lösung, indem man 50 ccm (0,5 g entsprechend) ammoniakalisch macht, hierauf mit Salzsäure schwach ansäuert, 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. Die heiße Lösung wird abfiltriert, schwach ammoniakalisch gemacht und so viel Schwefelammonium hinzugesetzt, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder in Lösung gegangen ist. Hierauf übersättigt man mit Essigsäure, läßt den Niederschlag von Zinn und Schwefel sich absetzen, filtriert, wäscht mit heißem Wasser gut aus und glüht in einem Porzellantiegel zu Zinndioxyd. Faktor zur Umrechnung auf *Zinn* ist 0,7877.

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 Goochtiegel 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 konz. Schwefelsäure löst und im übrigen genau so verfährt wie bei der Antimonbestimmung im Weißmetall beschrieben ist.

Bemerkungen.

(1) Sollte das Kupfer durch mitausgeschiedenes Arsen unreinigt 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 ccm-Philippsbecher mit 30 ccm Weinsäure und 5 ccm Salpetersäure 1,4 (1). Ist alles gelöst, kühlt man ab, macht unter fort-dauernder Kühlung mit Kalilauge alkalisch und gibt 40 ccm Natriumsulfidlösung 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 Philippsbecher zurück und löst in etwa 40 ccm verdünnter Salpetersäure (2), filtriert die Filterfasern ab und bestimmt das Kupfer und Blei im Weißmetall bis zu 10% Blei elektrolytisch, wie im Rotguß beschrieben.

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 konz. Salpetersäure, gibt 15 ccm konz. Schwefelsäure zu und raucht ab. Zur vollständigen Zerstörung der Filterkohle gibt man in die rauchende Schwefelsäure tropfenweise konz. Salpetersäure. Ist die Lösung vollständig klar, läßt man erkalten, 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, versacht 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. Die Auswaage mit 68,33 multipliziert, ergibt Prozente *Blei*.

Zur Bestimmung des Eisens versetzt man das Elektrat von Kupfer und Blei bzw. das Filtrat des Bleisulfates mit etwa 10 ccm konz. Salzsäure und macht in der Kälte ammoniakalisch (4). Nach dem Aufkochen und kurzen Absitzen wird das Eisenhydroxyd durch 9 cm Schwarzbandfilter abfiltriert und entweder nach dem Veraschen als Eisenoxyd gewogen (die Auswaage mit 69,94 multipliziert ergibt dann Prozente *Eisen*) oder aber der Eisenhydroxydniederschlag wird mit verdünnter Salzsäure vom Filter gelöst und wie im Rotguß nach REINHARD titriert.

Das Eisenfiltrat der bleireichen Legierungen macht man salzsauer und leitet solange 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 Prozente *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 Antimon-sulfid 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 11 cm-Schwarzbandfilter ab, füllt auf 500 ccm auf und nimmt für Antimon 250 ccm ab (6). Diese macht man mit Kalilauge alkalisch, dann oxalsauer und zwar gibt man, 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 jetzt sofort durch ein 11 cm-Weißbandfilter mit etwas Filterschleim filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen. Alsdann wird der Niederschlag mit 80 ccm warmer Natriumsulfidlösung in ein 200 ccm-Becherglas gelöst 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—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 dann mit Alkohol ab und trocknet bei 110° im Trockenschrank (8) Auswaage mit 200 multipliziert, ergibt Prozente *Antimon*.

Das Filtrat des Antimonniederschlages macht man essigsauer und leitet Schwefelwasserstoff ein. Das ausgeschiedene Zinnsulfid

wird durch 11 cm-Weißbandfilter abfiltriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, samt Filter in wenig heißer verdünnter Salpetersäure (9) gelöst und mit etwa 400 ccm kochendem Wasser verdünnt. Die nun gebildete Zinnsäure wird durch 12,5 cm-Blau-bandfilter filtriert, verascht und als Zinnsäure (SnO_2) gewogen. Die Auswaage mit $2 \times 78,77$ multipliziert, ergibt Prozente *Zinn*.

Für eilige Analysen ist es zweckmäßiger, Antimon und Zinn in einer besonderen Einwaage maßanalytisch zu bestimmen. Zu diesem Zweck löst man 3×1 g möglichst feiner Späne in 20 ccm konz. Schwefelsäure 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 konz. Salzsäure (11) zu und verdünnt mit 100 ccm Wasser (12). Nachdem man durch Kochen das beim Lösen der Probe in Schwefelsäure entstandene Schwefeldioxyd ausgetrieben hat, gibt man als Indikator einige Tropfen Methylorange zu und titriert die möglichst heiße Lösung mit $n/10$ Kaliumbromatlösung (2,7835 g KBrO_3 auf ein Liter). 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 $n/10$ Kaliumbromatlösung entsprechen 0,6088 Prozent *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 konz. Salzsäure 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 $n/10$ Jodlösung unter Stärkezusatz bis blau titriert. 1 ccm $n/10$ Jodlösung entspricht 0,5935 Prozent *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 einem Uhrglas bedeckten 500 ccm-Erlenmeyerkolben mit 100—150 ccm konz. Salzsäure 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 Nickel-

platte 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 $n/10$ Jodlösung titriert. 1 ccm entspricht 0,5935% Zinn (13).

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 Zugaben einiger Tropfen Salzsäure in Lösung bringen.

(2) Bei der Anwendung von konz. Salpetersäure oder wenn man die Sulfide mit verdünnter Salpetersäure 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 in Folge 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 Übergewicht und zwar betragen die Mehrauswaagen von 80 mg bis etwa 500 mg etwa 0,2 bis 2,7 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 Antimonoxydulsulfatlösungen 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) Die Titration beruht auf folgender Gleichung:



Weißmetall mit Kadmiumgehalt.

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

Das Filtrat des Bleisulfates wird eingeeengt und nach der Neutralisation mit Ammoniak 5 ccm Salpetersäure 1,12 zugegeben und elektrolysiert. Der Niederschlag, der Kadmium enthält, wird mit Salpetersäure von der Elektrode gelöst und nach Zusatz einiger Tropfen Schwefelsäure 1,4 erneut elektrolytisch abgeschieden. Die vereinigten Elektroden werden mit Ammoniak neutralisiert, mit Salzsäure schwach angesäuert und das Kadmium mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, filtriert und weiter behandelt wie im Silberlot.

Kobalt.

Das handelsübliche Kobalt enthält meistens über 96% Kobalt. Die Verunreinigungen sind Arsen, Kupfer, Nickel, Eisen, Mangan, Kohlenstoff, Silizium, 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. Die Auswaage mit 20,32 multipliziert ergibt Prozente *Nickel*.

Will man das Nickel direkt im Kobalt bestimmen, so muß man beachten, daß bei der Fällung des Nickels mit Dimethylglyoxim in essigsaurer Lösung keine Ferri-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 Kobalt 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 sogenannte 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-Beherglass mit 40 ccm Salpetersäure 1,2 und dampft zur vollständigen Abscheidung der Zinnsäure zur Trockne. Dann nimmt man mit 10 ccm Salpetersäure 1,4 und 100 ccm Wasser auf, fügt etwas Ammonnitrat hinzu, kocht auf, läßt etwa 1 Stunde an einem warmen Ort absitzen und filtriert durch ein 9 cm-Blauwandfilter in einen 1000 ccm-Meßkolben. Nachdem der Nieder-

schlag mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschen ist, wird er verascht, stark geglüht und als Zinnsäure gewogen. Die Auswaage mit 7,877 multipliziert, ergibt Prozente *Zinn*.

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 solange, bis die zwischen Tiegelrand und Deckel sichtbare Flamme verschwunden ist. Man läßt dann erkalten und löst die Schmelze mit Wasser auf (1). Sollte hierbei ein unlöslicher Rückstand von Kupfer- oder Bleisulfid bleiben, so wird derelbe 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. Die Auswaage mit 100 multipliziert ergibt Prozente *Kupfer*. Jedoch ist das Kupfer stets durch das evtl. vorhandene Wismut verunreinigt. Der auf die weiter unten angegebene Art ermittelte Wismutgehalt muß daher vom Kupfer abgezogen werden. Sollte das Kupfer nicht rein aussehen (4), so 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. Die Auswaage mit 86,6 multipliziert, ergibt Prozente *Blei*.

Die Elektrolyte sowie die Waschwasser werden etwas eingedampft und mit einem 600 ccm-Becherglas vereinigt; diese Lösung entspricht dann 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. Die

Auswaage mit 69,94 multipliziert und durch 2 dividiert, ergibt Prozente *Eisen*.

Das Filtrat des Eisenniederschlags wird mit 25 ccm Dimethylglyoximlösung versetzt und nach einer Stunde der Nickelniederschlag durch ein 11 cm-Weißbandfilter abfiltriert. Das vorsichtig veraschte Filter wird gegläht und ergibt nach der Auswaage mit 78,58 multipliziert und durch 2 dividiert die im Kupfer enthaltenen Prozente *Nickel*.

Zur Zinkbestimmung wird im Filtrat des Nickels durch Kochen der Alkohol vertrieben, die Lösung essigsauer 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. Die Auswaage mit 80,34 multipliziert und durch 2 dividiert, ergibt Prozente *Zink*.

Zur Arsenbestimmung bringt man 10 g Späne in einen 500 ccm-Erlenmeyerkolben, in welchem man vorher 50—80 g Eisenchlorid 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 Arsenchlorid in einem 600 ccm-Erlenmeyerkolben aufgefangen, in welchem sich 50 ccm Salzsäure 1,19 befinden. Nach beendeter Destillation wird zunächst mit Ammoniak neutralisiert, der Ammoniaküberschuß mit Salzsäure 1,12 zurückgenommen und nun mit Natriumbikarbonat im Überschuß alkalisch gemacht. Man kann dann entweder nach Zusatz von Stärkelösung mit n/10-Jodlösung bis zur Blaufärbung titrieren, wobei 1 ccm 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 n/10 Kaliumbromat. Der Faktor der 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 event. ausgeschiedene Zinnsäure wird nach dem Verdünnen abfiltriert und das Filtrat zweimal mit je 100 ccm reiner Salzsäure 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 Goochtiiegel abfiltriert. Man wäscht zunächst mit salpetersäurehaltigem Wasser chlorfrei und dann zweimal mit reinem Wasser. Der bei 110° getrocknete und gewogene Niederschlag mit 7,526 multipliziert, ergibt Prozente *Silber*.

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-Weißbandfilter mit etwas Filterschleim filtriert werden. Nach dem Auswaschen und Veraschen wird gewogen. Die Auswaage mit 1,373 multipliziert ergibt Prozente *Schwefel*.

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 wird 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 Wismutulfid ab. Zur Entfernung eventl. mitgefallenen Antimons wird der Niederschlag mit gelbem Schwefelammon ausgezogen. Nach dem Auswaschen wird 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. Die Auswaage mit 8,970 multipliziert, ergibt Prozente *Wismut*.

Zur Bestimmung des Sauerstoffs, der im Raffinad 0,03 bis 0,20%, im Elektrolytkupfer höchstens Spuren betragen kann, werden in einem Schiffchen 10 g Kupfer in ein kaltes Verbrennungsröhr gebracht und Wasserstoff hindurchgeleitet. Der Wasserstoff, welcher in einem KIRPSchen Apparat aus möglichst reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelt wird, wird durch alkalische Pyrogallolösung, Kaliumpermanganat und konzentrierte Schwefelsäure gereinigt. Um auch die letzten Spuren von Sauerstoff zu entfernen, leitet man ihn noch durch ein zum Glühen erhitztes, mit Platinasbest gefülltes Porzellanröhr. Das hier entstandene Wasser wird in einem zwischengeschalteten 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, die man mit Wasserstoff gefüllt, gewogen hat, aufgefangen. Nach Verlauf einer Stunde läßt man die Probe im Wasserstoffstrom erkalten und wiegt die U-Röhrchen zurück. Die Gewichtszunahme mit 8,881 multipliziert, ergibt Prozente *Sauerstoff*.

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

Man übergießt in einem Reagensglas 10 g Kupferspäne mit einer 10%igen Cyankaliumlösung und erwärmt schwach. Hierauf gießt man zunächst einige Kubikzentimeter Alkohol und schließlich eine Lösung von Kadmiuacetat hinzu. (Die Kadmiuacetatlösung besteht aus 25 g Kadmiuacetat und 200 ccm konz. Essigsäure auf 1 l Wasser). Ist im Kupfer nun Schwefel vorhanden, entsteht sofort ein gelber Niederschlag von Schwefelkadmium. Ist dagegen Selen vorhanden, so entsteht ein orangeroter gefärbter Niederschlag von Selenkadmium. 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 Kadmiuacetat entsteht ein grauschwarzer Niederschlag von Tellurkadmium. 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%.

Bemerkungen.

(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. 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 5% Ammoniumnitrat und 2% Salpetersäure enthaltenden Lösung kann das Kupfer von dem mitabgeschiedenen Molybdän, 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 Natriumbikarbonat 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 Kalziumphosphat 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 einem 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 1,19. In der nun bis zur Syrupdicke eingegangenen Lösung fällt man nach Zusatz von 30 ccm Ammoniumnitratlösung den Phosphor mit 50 ccm Ammoniummolybdatlösung. Den Niederschlag von Ammonphosphormolybdat 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 Magnesiainmischung 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). Die Auswaage mit 278,6 multipliziert, ergibt Prozente *Phosphor*.

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 vertreiben, 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 Magnesiämischung 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 Manganoxyden 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 135⁰ 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. Die Auswaage mit 46,72 multipliziert, ergibt Prozente *Silicium*.

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 von Filter gelöst und nach REINHARDT 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 Durchschütteln durch ein trockenes Faltenfilter in einen trockenen Kolben. Vom Filtrat entnimmt man dreimal 250 ccm gleich 0,25 Einwaage und titriert heiß mit Kaliumpermanganatlösung nach VOLHARD.

Rotgüß 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 etwa 15 Minuten im Kochen. Hat man etwa 1 Stunde an einem warmen Ort absetzen lassen, filtriert (3) man die ausgeschiedene Zinnsäure durch ein 9 ccm Blaubandfilter mit Filterschleim in ein 200 ccm-Becherglas und wäscht mit wenig (4) salpetersäurehaltigem Wasser (etwa 1%ig). Der Niederschlag wird in einem Porzellantiegel vorsichtig (5) verascht, stark gegläht und als Zinnsäure gewogen. Die Auswaage mit 78,77 multipliziert, ergibt Prozente *Zinn*.

Falls die Zinnsäure verunreinigt ist (was immer bei einem Eisengehalt 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 solange, 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 verdünnter Salpetersäure 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 oxalsauer gemachte Lösung Schwefelwasserstoff einleitet. Das ausgefällte Antimonsulfid kann dann elektrolytisch oder titrimetrisch bestimmt werden. Im schwefelsauer gemachten Filtrat des Antimonsulfids wird mit Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt. Dieses wird dann wie üblich gewichtsanalytisch bestimmt. Einfacher ist es jedoch, wenn man zur Bestimmung von Antimon und Zinn zwei Einwaagen benützt, wobei man einmal den abfiltrierten Zinn- und Antimon-säureniederschlag 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 Kaliumbisulfat versetzt und solange 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 n/10 Kaliumbromatlösung (2,783 g KBrO_3 auf 1 l) bis zur Goldgelbfärbung titriert. 1 ccm 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 einer Stunde bis auf 1,2 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). Nach etwa 3 Stunden ist die Elektrolyse beendet (11). 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 aber 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 bis 0,34 g mit 86,5; über 0,35 bis 0,56 g mit 86,3 und über 0,56 g mit 86,1 multipliziert, um Prozente *Blei* zu erhalten (12).

Das von Kupfer und Blei befreite Elektrat, 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 aufgeköcht. Der Niederschlag wird nach kurzem Absetzen durch ein 11 ccm Schwarzbandfilter filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, im Porzellantiegel verascht und geglüht (13). Man wiegt Eisen- und Aluminiumoxyd zusammen aus, löst den Rückstand im Tiegel mit wenigen ccm konzentrierter Salzsäure und einigen Tropfen Flußsäure (14) und bestimmt das Eisen nach der Methode von REINHARDT. Zu diesem Zwecke spült man die Lösung aus dem Tiegel in einen 250 ccm fassenden Erlenmeyerkolben, dampft möglichst weit ein, verdünnt mit Wasser auf etwa 20 ccm und gibt in die kochende Lösung tropfenweise bis zur vollständigen

Entfärbung Zinnchlorürlösung zu. Zur abgekühlten Flüssigkeit setzt man dann 30 ccm Quecksilberchloridlösung hinzu (15) und spült in einen 1000 ccm-Erlenmeyerkolben, in welchem man vorher 300 ccm Wasser und 40 ccm Mangansulfatlösung (16) bis zur schwachen Rötung mit Permanganat versetzt hat. Mit einer eingestellten Kaliumpermanganatlösung wird hierauf bis zur schwachen bleibenden Rotfärbung titriert. 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. Der so erhaltene Rest ergibt durch Multiplikation mit 52,91 Prozentgehalt *Aluminium*.

Im Filtrat von Eisen und Aluminium fällt man durch Zugabe von 20 ccm 1%iger alkoholischer Dimethylglyoximlösung (17) in die Lösung eventuell vorhandenes Nickel. Der Niederschlag wird, nachdem er etwa 1 Stunde kalt (18) abgesehen hat, durch ein 9 cm-Schwarzbandfilter mit etwas Filterschleim abfiltriert. Mit kaltem Wasser wird gut ausgewaschen und bei größerem Nickelgehalt der Niederschlag in Salzsäure gelöst und die Fällung wiederholt vorsichtig verascht und geglüht. Die Auswaage mit 78,58 multipliziert, ergibt Prozente *Nickel*.

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 schwach salzsauer und leitet Schwefelwasserstoff ein, bis sich das ausgeschiedene Kupfersulfid zusammengeballt hat (19). Man filtriert sofort durch ein 9 cm-Weißbandfilter, wäscht mit warmem schwefelwasserstoffhaltigem Wasser gut aus, verascht sofort und wiegt als Kupferoxyd. Die Auswaage mit 79,89 multipliziert, ergibt Prozente *Kupfer*.

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 bis 300 ccm) Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen hat (20), bringt man in einen gewogenen Porzellantiegel und verascht vorsichtig. Nach dem Glühen wird mit Salpetersäure abgeraucht, nochmals geglüht und als Zinkoxyd gewogen. Die Auswaage mit 80,34 multipliziert, ergibt Prozente *Zink*.

Man kann aber auch das Zink titrimetrisch bestimmen, indem man das Filtrat vom Eisenniederschlag mit verdünnter Schwefel-

säure neutralisiert. Diese Lösung, die ein Volumen von etwa 250 ccm haben soll, wird mit 40 ccm verdünnter Schwefelsäure (21) versetzt und nach Zugabe von 15 Tropfen n/10 Kaliumpermanganatlösung in der Kälte mit n/10 Ferrocyankaliumlösung titriert. Die Ferrocyankaliumlösung (27 g im Liter) wird gegen eine Lösung von chemisch reinem Zink in Salzsäure unter Benutzung von Permanganat gestellt (22).

Die Schwefelbestimmung, die jedoch selten verlangt wird, wird genau so ausgeführt wie in Stahl und Eisen. 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. Man elektrolysiert am besten in etwa 150 ccm Flüssigkeit. 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-Kaliumsulfid 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 Methylorangefärbung zuzugeben und nicht zu schnell zu titrieren, da die Entfärbung eine gewisse Zeit benötigt. Die Wirkungsweise der Indikatoren

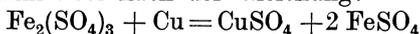
bei der Antimontitration beruht darauf, daß durch überschüssiges Bromat eine Oxydation derselben hervorgerufen wird.

(8) Enthält der Elektrolyt neben Kupfer noch Nickel und Kobalt, so muß außer Salpetersäure Ammonitrat 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 Sticksoxyde im Elektrolyt verhindern die Metallfällung. Sie können durch Übersättigung mit pyridin-freiem Ammoniak und nachfolgendem Ansäuern mit sticksoxyd-freier 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 Platindrahtnetz, sogenannte Wölbling-Elektrode an und fällt zunächst in stark saurer Lösung (15 ccm Salpetersäure 1,4 auf und 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 0,5% 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 hinzu gibt. 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 Ferrisalz oxydiert wird. Dieses kann aber nach der Gleichung:



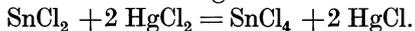
Kupfer wieder von der Elektrode ablösen.

(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) Quecksilberchlorid wird hinzugegeben, um einen evtl. Überschuß von Zinnchlorürlösung unschädlich zu machen:

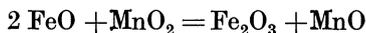


Bei richtiger Arbeitsweise ist nach dem Zusatz von Quecksilberchlorid nur eine opalisierende Trübung, von ausgeschiedenem Quecksilberchlorür (Calomel) herrührend, wahrzunehmen. Bei größerem Überschuß von Zinnchlorür bildet sich ein weißer Niederschlag. War die reduzierte Eisenlösung vor der Zugabe von Quecksilberchlorid noch heiß, so kann ein schwarzer Niederschlag von metallischem Quecksilber entstehen.

(16) Die Wirkungsweise der phosphorsäurehaltigen Manganulfatlösung, 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 Mangansalz vorhanden, so wird kein Chlor entwickelt. Die Erklärung hierfür ist die folgende: Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Mangansalz bildet sich nach der Gleichung

$$2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{MnSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = 5 \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$$

zunächst MnO_2 . Dieses oxydiert dann das Ferroeisen zu Ferri-eisen:



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

Die Wirkung des Mangansalzes 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 REINHARDTSCHE Schutzlösung haben die Aufgabe das gelbe Eisenchlorid in farbloses Eisensulfat bzw. Eisenphosphat überzuführen, wodurch der Umschlag besser zu erkennen ist.

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

(18) 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 merkliche Fehler auftreten können.

(19) 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.

(20) 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.

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

$$5 \text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{KMnO}_4 + 4 \text{H}_2\text{SO}_4 \\ = 3 \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{MnSO}_4 + 5 \text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6 + \text{H}_2\text{O}.$$

(22) 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. Bei einem größeren Niederschlag ist nach dem Lösen in Salzsäure die Fällung zu wiederholen, um eine gute Trennung vom Nickel und Zink zu erreichen. Der nach dem Veraschen gewogene Rückstand besteht aus Eisen, Aluminium und Manganoxyduloxyd. Der Tiegelinhalt wird nach dem Wiegen in Salzsäure gelöst, auf 250 ccm aufgefüllt und in 100 ccm das Eisen nach REINHARDT bestimmt. In den anderen 100 ccm wird das Mangan nach VOLHARD-WOLF titriert. Der gefundene Eisen- und Manganengehalt wird mit 1,430

bzw. 1,3882 multipliziert, um die ausgewogenen Oxyde zu erhalten und diese, von der Summe der drei Oxyde abgezogen, ergibt Aluminiumoxyd, das mit 52,91 multipliziert, den Gehalt an Aluminium ergibt. Im Filtrat der drei Oxyde bestimmt man, wie bei Rotguß bzw. Nickelbronze angegeben, Nickel und Zink.

Da das Mangan selbst bei Zusatz von reichlich Brom nicht immer ganz quantitativ fällt, bestimmt man den genauen Mangan-gehalt in einer besonderen Einwaage, von 4 g, die man nach VOLHARD titriert, wie bei Eisen und Stahl üblich.

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

Bemerkungen.

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

10 g in 30 ccm Salpetersäure 1,4 lösen, nitrose Gase verkochen, mit 150 ccm Wasser verdünnen und aufkochen. Nachdem der Niederschlag abgesehen hat, wird durch 11 cm-Weißbandfilter in einem 500 ccm-Meßkolben filtriert (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 Rückstand wird in das Auflösungsgefäß zurückgebracht mit möglichst wenig Salzsäure 1,12 und Kaliumchlorat gelöst und gekocht, bis die Lösung keine schwarzen Teile mehr enthält. In die Lösung wird, ohne vorher das Filter abzufiltrieren, Schwefelwasserstoff eingeleitet, um das Zinn als Sulfid zu fällen. Nach dem Absetzen des Niederschlages wird durch 11 cm-Weißbandfilter filtriert, das Filter mit Salpetersäure 1,2 gelöst, die Zinnsäure durch 11 cm-Blaubandfilter abfiltriert und im Porzellantiegel verascht. Die Auswaage mit 7,877 multipliziert ergibt Zinn.

Im Filtrat von Zinnsulfid wird der Schwefelwasserstoff verkocht und mit Bromwasser oxydiert, auf 500 ccm-Meßkolben aufgefällt, durch ein qualitatives Filter filtriert und 50 ccm = 1 g zum Kupferelekttrat 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. abgesetzene 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 wird mit heißer Salzsäure vom Filter gelöst, das gebildete Chlor verkocht und die Fällung wiederholt. Die Oxyde werden verascht und geglüht, 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 nach REINHARDT 100 ccm = 2 g und ebenso 100 ccm = 2 g für die Titration des Mangans nach VOLHARD.

Phosphorbronze (1).

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

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

Phosphor bestimmt man in einer besonderen Einwaage durch Auflösen von 4 g der Probe in etwa 25 ccm Salpetersäure 1,4 und mit wenigen Kubikzentimetern Salzsäure 1,19 zur Lösung der Zinnsäure versetzt. Hierauf wird mit Kaliumpermanganat im Überschuß versetzt und weiter behandelt wie Phosphor im Stahl.

Bemerkungen.

(1) Die Bezeichnung „Phosphorbronze“ soll ausdrücken, daß es sich um eine Zinkbronze 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. Zinnsäure mal 78,77 ergibt % Zinn. Das Filtrat wird

mit Salzsäure versetzt und gekocht, bis sich das Chlorsilber gut zusammenballt. Das Chlorsilber durch einen gewogenen Goochiegel filtrieren und nach dem Trocknen wieder wiegen. Auswaage mal 75,26 ist gleich % Silber. Das Filtrat vom Chlorsilber wird mit 10 ccm Schwefelsäure 1,4 versetzt und eingekocht, bis Schwefelsäuredämpfe entweichen. Nach dem Abkühlen wird mit etwas Wasser verdünnt, aufgeköcht und etwa vorhandenes Bleisulfat abfiltriert. Das Bleisulfat wird im gewogenen Porzellantiegel 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. Die Auswaage mal 68,33 ergibt % Blei. Das Filtrat vom Bleisulfat wird mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, hierauf etwa 8 ccm Salpetersäure zugesetzt und das Kupfer elektrolysiert. Nach beendigter Elektrolyse wird das abgesetzene Kupfer mit Salpetersäure vom Netz gelöst und die Elektrolyse wiederholt. Die vereinigten Elektrate, d. h. die vom Kupfer befreiten Lösungen werden nun mit Ammoniak alkalisch gemacht, hierauf mit Salzsäure schwach angesäuert und mit Schwefelwasserstoff das Kadmium gefällt. Das Kadmiumsulfid läßt man 1—2 Stunden warm absetzen und filtriert durch ein 11 cm qualitatives Filter mit etwas Filterfasern, wäscht gut mit, mit einigen Tropfen schwefelsäure-angesäuertem, schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus. Das Kadmiumsulfid wird mit Salpetersäure 1,2 vom Filter in ein kleines, gewogenes Porzellanschälchen gelöst, mit einigen Tropfen Schwefelsäure 1,84 versetzt, nach dem Abrauchen schwach geglüht und wieder gewogen. Auswaage mal 53,92 ergibt % Kadmium. Das Filtrat vom Kadmiumsulfid wird mit Ammoniak schwach alkalisch gemacht, mit Essigsäure angesäuert und mit Schwefelwasserstoff das Zink gefällt. Nach dem Absetzen wird filtriert, verascht und als Zinkoxyd gewogen. Auswaage mal 80,34 ergibt % Zink.

Nickel.

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

Zur Bestimmung von Silizium, 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 mit 4,672 multipliziert ergibt Procente *Silizium*.

In das Filtrat der Kieselsäure leitet man Schwefelwasserstoff ein und fällt Kupfer, Zinn und Arsen. Der Niederschlag wird durch 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 mit 7,877 multipliziert, ergibt Procente *Zinn*.

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 Eisenchlorür und 75 ccm Salzsäure 1,19 hinzu und destilliert das Arsen als Arsentrichlorid 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 Arsentrichlorid nun entweder wie beim Zinn mit n/10-Kaliumbromat titrieren oder aber man kühlt das Destillat ab und macht mit festem Ammoncarbonat alkalisch. (Man verwendet Ammoncarbonat, um die mit Ammoniak auftretende Reaktionswärme zu vermeiden.) Hierauf macht man wieder schwach salzsauer und gibt so viel Natriumcarbonat 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 Manganoxyduloxyd zusammen ausgewogen. Der Rückstand dann mit Salzsäure 1,19 im Tiegel gelöst und Eisen nach REINHARDT bestimmt (siehe Rotgußuntersuchung). Die nach REINHARDT gefundene Eisenmenge auf

Oxyd umgerechnet und von obiger Auswaage abgezogen, ergibt den Gehalt an Manganoxyduloxyd. Dieses mit 7,203 multipliziert, ergibt Procente *Mangan*.

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 Nickelbronze beschrieben.

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

Man kann auch Kobalt in einer besonderen Einwaage bestimmen, 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 Nitroso-beta-naphthol wie in der Nickelbronze.

Schwefel: 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 heißem Bariumchlorid 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 mit 1,373 multipliziert, ergibt Procente *Schwefel*.

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—1200° 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.

Bemerkungen.

(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 blinde Probe 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.

(Konstanten, 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% Ammonnitrat 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 in der Manganbronze. Das Filtrat, welches durch Kochen vom Brom befreit ist, soll 25—30% Ammoniak enthalten. Zur Erhöhung der Leitfähigkeit gibt man noch 3—5 g Ammonsulfat 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 Nitroso-beta-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 konz. Salzsäure ent-

hält, in der Siedehitze 30 ccm einer 2%igen essigsäuren Nitroso-beta-naphthol-Lösung (5), läßt unter öfterem Umschütteln an einem warmen Ort mehrere Stunden absitzen, bis die überstehende Flüssigkeit vollständig klar geworden ist, filtriert durch Weißbandfilter wäscht zunächst mit kalter, dann mit warmer 12%iger Salzsäure und hierauf mit reinem Wasser nickelfrei und verascht bei schwacher Rotglut in einem gewogenen Platintiegel 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 und das Kobaltoxyduloxyd mit 0,7342 multipliziert, ergibt den Gehalt an Kobalt, welcher von der Nickel-Kobaltauswaage abgezogen werden muß, um den Nickelgehalt zu finden (6).

Bemerkungen.

(1) Will man größere Nickelmengen als Glyoxim fällen, so muß man, um die lösende Wirkung des Alkohols auf das Nickel-dimethylglyoxim 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 Goochtiegel abzusaugen und bei 110—115° bis zur Gewichtskonstanz im Trockenschrank zu trocknen. Statt Goochtiegel mit eingelegter Filtrierpapierschleibe kann man auch die von Schott und Gen. gelieferten Glasfiltertiegel Form 1 G 3/5—7 verwenden. Der Niederschlag wird als Nickeldimethylglyoxim ($C_8H_{14}N_4O_4Ni$) ausgewogen. Faktor für Umrechnung auf Nickel ist 0,2032.

(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 vertheiltem 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 Nitroso-beta-naphthol ist wegen der ätzenden Wirkung desselben und seiner Verbrennungsgase Vorsicht geboten.

(6) Bei größeren Mengen Kobalt muß jedoch, da das Kobaltoxyduloxyd oft etwas Kobaltoxydul 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 Nickelbronze, jedoch muß vor der Nickelelektrolyse 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.

Von Verunreinigungen kommen in Frage Zinn, Kupfer, Eisen, Blei und Kadmium.

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 absitzen und filtriert dann durch ein 11 cm-Blaubandfilter die Zinnsäure ab. Der gut mit salpetersäurehaltigem Wasser ausgewaschene Niederschlag wird verascht und geglüht. Die Auswaage mit 7,877 multipliziert, ergibt Prozente *Zinn*.

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 Kadmium 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 Filtrat darf nach Zusatz von Schwefelammon nur eine rein weiße Fällung von Zinksulfid entstehen. Der Niederschlag, der Blei, Kupfer, Kadmium und Eisen enthält, wird auf dem Filter mit heißer verdünnter Salzsäure behandelt. Dadurch gehen Blei, Kadmium und Eisen in Lösung, während Kupfer ungelöst zurückbleibt. Dasselbe kann dann verascht und als Kupferoxyd gewogen werden. Auswaage mit 7,989 multipliziert ergibt Prozente *Kupfer*.

Die salzsaure Lösung dampft man, zur Abscheidung des Bleis, mit Schwefelsäure bis zum Abrauchen ein. Dann läßt man erkalten, nimmt mit Wasser auf und filtriert durch ein 11 cm-Weißbandfilter das Bleisulfat ab, wäscht mit 0,7% ammoniumsulfathaltigem heißem Wasser gut aus, löst den Bleisulfatniederschlag in Ammonazetat-lösung 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. Die Auswaage mit 6,833 multipliziert, ergibt Prozente *Blei*.

Das Filtrat 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 Kadmiumsulfid 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 Kadmiumsulfat. Auswaage mit 5,392 multipliziert, ergibt Prozente *Kadmium*.

Aus dem Filtrat des Kadmiumsulfids verjagt man durch Kochen den Schwefelwasserstoff, oxydiert mit einigen Tropfen Brom das *Eisen* und fällt 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 Eisensfiltrat 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 Kadmium. Diese Sulfide bringt man auf ein Filter und übergießt mit heißer verdünnter Salzsäure, wodurch *Kadmium* 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 und löst den Niederschlag in Salpetersäure 1,2 und behandelt weiter, wie bei 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 Sodaauslösung 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 $n/10$ 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 Eisenchloridlösung in den Destillierkolben, läßt nach 5 Minuten aus dem Trichter 100 ccm Salzsäure 1,19 hinzufießen, 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 Methylorange 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 etwa 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 etwas festem Kaliumpermanganat, so daß die Lösung dunkelbraun erscheint 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 wiederum noch 10 Minuten zur Vertreibung des entstandenen Aldehyds, kühlt ab und füllt bis zur Marke auf. Nachdem man die Probe gut umgeschüttelt hat, filtriert man durch ein Faltenfilter, indem man die ersten Anteile des Filtrates verwirft (denn durch das Filter wird Chromatlösung reduziert) und entnimmt einen aliquoten Teil. Diesen versetzt man mit 1—2 g jodstofffreiem 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.

Dritter Teil.

Untersuchung säurelöslicher Schlacken, Erze und Kesselsteine.

Glühverlust: 2,5 g der feingeriebenen und bei 105° 2 Stunden getrockneten Probe wird über dem Gebläse etwa 10 Minuten 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 eingedampft und zur Abscheidung der Kieselsäure stark geröstet, am besten im Trockenschrank bei 130° 1 Stunde. Nach dem Erkalten wird mit Salzsäure 1,12 aufgenommen und die *Kieselsäure* durch 11 cm-Weißbandfilter mit Filterschleim abfiltriert, das Filtrat und Waschwasser (1) 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 (2) verjagt, der Tiegel nochmals geglüht und wieder gewogen. Die Differenz vor und nach dem Abrauchen ist die vorhandene Kieselsäure geteilt durch 2,5. 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-Karbonat aufgeschlossen werden und nach dem Lösen mit dem ersten Filtrat vereinigt werden. Die vereinigten Filtrate werden nun in einen 250 ccm fassenden Kolben hineingespült, gekühlt und bis zur Marke aufgefüllt, tüchtig geschüttelt und je 50 ccm für Phosphor, Schwefel und Mangan abgenommen und wie weiter unten beschrieben bestimmt. 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 (3) im 600 ccm-Becherglas nach Zugabe von 10 g Ammonchlorid die Hydroxyde von Eisen, Aluminium, sowie das Mangan als Dioxyd gefällt. Man kocht bis fast kein freies Ammoniak mehr vorhanden ist, läßt absitzen und filtriert durch

12,5 cm Schwarzbandfilter nach dem Absetzen. Der abfiltrierte Niederschlag wird 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 geglüht und wieder gewogen. Die Gewichtszunahme ist:



Der Rückstand wird in ein 300 ccm-Erlenmeyerkölbchen gebracht und mit konz. Salzsäure gekocht bis nur noch weiße Tonerdeflocken ungelöst sind (4). Jetzt wird möglichst tief abgedampft, das Eisen durch tropfenweise Zugabe von Zinnchlorür reduziert und nach REINHARDT titriert (siehe Gesamteisen) in Fe_2O_3 umgerechnet und von der Gesamtauswaage abgezogen. Mangan wird in einer besonderen Einwaage nach VOLHARD titriert (siehe weiter hinten), in Mn_3O_4 umgerechnet und gleichfalls von der Gesamtauswaage abgezogen; die Differenz ergibt den Gehalt an Tonerde.

Die Filtrate von der Eisentrennung werden in einem 800 ccm-Becherglas auf 400—500 ccm eingeengt, schwach essigsauer gemacht (5) und das Kalzium kochend mit 20 ccm heißem Ammonoxalat gefällt. Nach 2—4stündigem Stehen wird durch qualitatives 11 cm-Filter mit Filterschleim filtriert und mit heißem Wasser gewaschen. Der *sehr gut* mit heißem Wasser gewaschene Niederschlag wird mit dem Filter in das Fällungsgefäß zurückgebracht, mit 200 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 Kalziumoxyd beträgt die Hälfte des Titers für Eisen.

Das Filtrat der Kalkfällung wird auf etwa 400 ccm eingedampft, nach dem Abkühlen ammoniakalisch gemacht und mit $\frac{1}{7}$ seines Volumens mit konz. Ammoniak und 20 ccm Ammoniumphosphat versetzt. Zur leichteren Ausfällung reibt man mit einem mit Gummi versehenen Glasstabe an den Wandungen des Becherglases, bis der Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat ausfällt. Nach 24stündigem Absetzen wird durch 11 cm-Weißbandfilter mit Filterschleim filtriert, mit Ammoniakwasser 1:3 ausgewaschen, geglüht (6) und als Magnesiumpyrophosphat gewogen. Faktor zur Umrechnung auf MgO ist 36,21.

Bei Vorhandensein von Phosphor muß derselbe vor der Eisenfällung beseitigt 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 absetzen und behandelt ihn wie Phosphor in 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 Kalzium wie üblich gefällt, wobei jedoch zu beachten 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 10%igem 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 Magnesiummischung Phosphor gefällt wie beim Phosphorkupfer beschrieben.

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 (8). Die eingedampfte Lösung wird nun mit wenig Wasser verdünnt, zum Sieden erhitzt und tropfenweise (9) Zinnchlorürlösung bis zum völligen Entfärben der gelben Eisenlösung zugesetzt. Die entfärbte Eisenlösung wird abgekühlt und 25 ccm Quecksilberchlorid zugesetzt (10).

Inzwischen hat man in einem 1000 ccm-Erlenmeyerkolben etwa 500 ccm Wasser und 40 ccm Mangansulfatlösung gegeben (11) und mit einigen Tropfen n/10 Permanganatlösung schwach rosa gefärbt.

Die reduzierte Eisenlösung wird in den Erlenmeyerkolben hineingespült und mit n/10 Permanganat bis schwach rot titriert. Aus der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter wird durch Multiplikation mit dem Eisentiter der Eisengehalt errechnet (12).

Bestimmung von Eisenoxydul. Man bringt 1—2 g der Schlacke sowie wenig Natriumbikarbonat 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 Natriumbikarbonatlösung gefülltes Becherglas tief 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 (13). Läßt zunächst ohne zu erwärmen stehen, später erhitzt man zum Kochen und dampft bis auf wenige Kubikzentimeter ein. Hierauf läßt man erkalten, wodurch etwas von der Natriumbikarbonatlösung 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. Jetzt titriert man den Inhalt des Kolbens nach Zusatz von 300 ccm Wasser mit Permanganat unter Zusatz von 40 ccm Mangansulfat bis zur Rotfärbung. Der Verbrauch an Permanganat mit dem Eisentiter multipliziert, ergibt das als Oxydul vorliegende Eisen und muß mit dem Faktor 1,287 auf Eisenoxydul umgerechnet werden.

Bestimmung des metallischen Eisens. 1—5 g feingepulverte Schlacke werden in einem Becherglas mit 10 ccm Kupfersulfatlösung versetzt und unter öfterem Durchrühren einige Stunden stehen gelassen. Es scheidet sich eine dem metallischen Eisen äquivalente Menge Kupfer ab. Dieses, sowie der Schlackenrest wird durch ein 11 ccm qualitatives Filter filtriert und mit heißem Wasser gut ausgewaschen. Das Filter in das Fällungsgefäß zurückgebracht und in Königswasser gelöst. Die Filterfasern und das Unlösliche abfiltriert und aus der salzsauer gemachten Lösung wird mit Schwefelwasserstoff das Kupfer gefällt. Nach dem Absetzen wird filtriert und das Kupfersulfid samt Filter in 15 ccm rauchender Salpetersäure unter Zugabe von 5 ccm Schwefelsäure im 200 ccm-Becherglas gelöst und Kupfer elektrolytisch bestimmt. 63,57 Teile Kupfer entsprechen 55,84 Teile metallischem Eisen.

Bestimmung des Eisenoxyds. Vom Gesamteisen wird das metallische Eisen abgezogen, ferner das als Oxydul vorliegende. Die übrig bleibende Eisenmenge wird mit dem Faktor 1,43 auf Eisenoxyd 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 ab (bis zur Sirupkonsistenz). Hierauf wird mit Wasser verdünnt, in einen 1000 ccm-Meßkolben gespült mit aufgeschlämmtem Zinkoxyd (14) versetzt bis die Lösung gerinnt und die darüber stehende Flüssigkeit farblos erscheint, füllt zur Marke auf und schüttelt gut

durch, filtriert durch ein Faltenfilter in einen trockenen Kolben, nimmt entsprechend den Mangengehalt 100 bzw. 200 ccm ab und versetzt diese in einen 1000 ccm-Erlenmeyerkolben mit etwas aufgeschlämmtem Zinkoxyd und titriert heiß mit Permanganat wie in Stahl beschrieben. 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. Vom Kieselsäurefiltrat der Gesamtanalyse werden 50 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 11cm-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 50 ccm = 0,5 g abgenommen mit Ammoniak versetzt und das ausgefällte Eisenhydroxyd mit Salpetersäure gelöst (ein zu großer Überschuß von Salpetersäure ist zu vermeiden) und Phosphor mit Molybdänsäure nach der Methode „Phosphor im Stahl“ bestimmt.

Bemerkungen.

(1) Da Kieselsäure in Salzsäure und Wasser besonders bei Gegenwart von Alkalien verhältnismäßig leicht 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 Kieselsäureröstung begnügen und ermittelt den Rest derselben durch Abrauchen der Tonerde-Eisenoxydauswaage mit Flußsäure.

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

(3) 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.

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

(5) Da sich bei der Fällung des Kalziums in ammoniakalischer Lösung auf der Flüssigkeit leicht ein Kalziumkarbonathäutchen bilden kann, fällt man, um bei der nachfolgenden Titration nicht zu wenig Kalzium zu finden, vorteilhafter in essigsaurer Lösung.

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

(7) Bei Anwesenheit von Phosphor fällt beim Zusatz von Ammoniak Eisenphosphat unter Umständen Kalzium-, auch Magnesiumphosphat aus, wodurch naturgemäß falsche Analyseergebnisse erhalten werden.

(8) Zeigte sich bei der Lösung in Salzsäure ein gefärbter Rückstand, so wird dieser abfiltriert, im Platintiegel verascht und mit Kaliumbisulfat 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.

(9) Ein zu großer Überschuß von Zinnchlorür ist zu vermeiden, er darf nur so groß sein, daß das unlösliche Quecksilberchlorid sich in Form eines fadenziehenden perlmutterähnlichen Niederschlages ausscheidet.

(10) Quecksilberchlorid wird zugegeben, um einen evtl. Überschuß von Zinnchlorürlösung unschädlich zu machen:



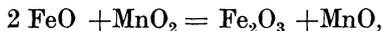
Bei richtiger Arbeitsweise ist nach dem Zusatz von Quecksilberchlorid nur eine opalisierende Trübung von ausgeschiedenem Quecksilberchlorür (Kalomel) herrührend, wahrzunehmen. Bei größerem Überschuß von Zinnchlorür bildet sich ein weißer Niederschlag. War die reduzierende Eisenlösung vor der Zugabe von Quecksilberchlorid noch zu heiß, so kann ein schwarzer Niederschlag von metallischem Quecksilber entstehen.

(11) Die Wirkungsweise der phosphorhaltigen Mangansulfatlösung, auch REINHARDTSCHE Schutzlösung genannt, besteht darin, daß das Permanganat verhindert wird, auf die freie Salzsäure oxydierend einzuwirken, wodurch Chlor entstehen würde, was dann einen größeren Permanganatverbrauch zur Folge hätte. Ist aber Manganosalz vorhanden, so wird kein Chlor entwickelt.

Die Erklärung hierfür ist die folgende: Bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf Mangansalz bildet sich nach der Gleichung:

$$2 \text{KMnO}_4 + 3 \text{MnSO}_4 + 2 \text{H}_2\text{O} = 5 \text{MnO}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4$$

zunächst MnO_2 . Dieses oxydiert dann das Ferroeisen zu Ferrieisen:



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

Die Wirkung des Mangansalzes 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.

(12) 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 empirischem Wege unter Anwendung von reinem Eisen oder Eisenoxyd als Titersubstanz ermittelt wurde.

(13) 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.

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

Untersuchung von säureunlöslichen Schlacken, Brennstoff-, Aschen und feuerfesten Steinmaterialien.

Von 1 g der feinst gepulverten Probe (1) wird in einem geräumigen Platintiegel zunächst der Glühverlust bestimmt und hierauf mit 10 g Natrium-Kaliumkarbonat (2) innig gemischt und auf die Mischung noch etwa 2 g des Aufschlußmittels gegeben, der Tiegel mit Inhalt erst bei schwacher Rotglut über dem Bunsenbrenner, dann, wenn die stürmische Reaktion vorüber ist, bei heller Rotglut etwa 10 Minuten über dem Gebläse geschmolzen. 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 befindet, gestellt. Der Schmelzkuchen läßt sich dann meist durch leichtes Drücken

der Tiegelwandung fast vollständig entfernen (3). Die Schmelze 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 stark geröstet, mindestens 1 Stunde bei 130°. 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-Weißbandfilter 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 zurückgebliebener Rückstand im Tiegel (7) wird gelöst und mit den Filtraten der Kieselsäure vereinigt. Der Gewichtsunterschied vor und nach dem Abrauchen ist gleich der vorhandenen Kieselsäure. Die Weiterbehandlung erfolgt dann wie in säurelöslichen Schlacken.

Im Filtrat der Kieselsäure wird Eisen, Aluminium, Titan und Mangan, wie in säurelöslichen Schlacken 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 oder Titanchlorid titriert. Das gefundene Eisen durch Division mit 0,4 auf 1 g umgerechnet. Der Mangangehalt wird ebenfalls in 100 ccm Abnahme wie üblich nach VOLHARD bestimmt. Die Aluminium- und Titanmenge findet man aus der Differenz der Auswaage abzüglich Eisen- und Manganoxyduloxyd. 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 Natriumbisulfat (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 Kalzium in essigsaurer Lösung durch Fällern mit Ammonoxalat ermittelt.

Zur *Alkalienbestimmung* werden 1 g der Substanz mit der gleichen Menge Ammonchlorid in der Achatreißschale gut verrieben, wobei man allmählich 6 g Kalziumkarbonat (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 Teklubrenners. 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 Kalziums wird das Filtrat auf etwa 40 ccm eingedampft und mit 5 ccm konz. Ammoniak versetzt, Ammonkarbonatlösung bis zur vollständigen Ausfällung des Kalziums zugegeben und der entstandene Niederschlag durch 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 Ammonkarbonat 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 Kalzium mit Ammoniak und Ammonoxalat. Man läßt 12 Stunden absitzen und filtriert durch 11 cm qualitatives Filter in eine gewogene Platinschale, wobei man gut auswaschen muß. Der eingedampfte 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 die Schwefelsäure ausgefällt und bestimmt werden. Durch Abzug der gefundenen Menge von der Auswaage der Alkalisulfate erhält man den Gehalt an Kalzium- und Natriumoxyd. Meistenteils genügt es jedoch, aus der gefundenen Menge der Sulfate mit dem Faktor 43,64 auf Prozente Natriumoxyd umzurechnen.

Bemerkungen.

- (1) Durchgang durch das Sieb DIN 1171, Gewebe Nr. 70.
- (2) Der Kieselsäuregehalt des Natrium-Kaliumkarbonats muß festgestellt werden.
- (3) Sollte dies nicht der Fall sein, erhitzt man den Tiegel nochmals bis zum Schmelzen des Kuchenrandes und kühlt 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 Waschwasser nochmals eingedampft werden.
- (6) Siehe Bemerkung 2 bei säurelöslichen Schlacken.
- (7) Zeigt sich nach dem Abrauchen und Glühen eine braunschwarze Färbung des Tiegelinnern, so beweist das, daß sich die Tiegelwand oberflächlich mit einem Teil des Eisengehaltes der Probe legiert hat. Hierbei können größere Mengen des Eisengehaltes der Probe gebunden werden. Besonders leicht geschieht dies, wenn der Aufschluß in reduzierender Atmosphäre vorgenommen wurde. Durch Kochen des Tiegels in Salzsäure kann die Platin-Eisenlegierung nicht gelöst werden. Man muß durch Glühen zunächst eine Oxydation, die sich durch Braunfärbung der Innenwandung kennzeichnet, herbeiführen und kann dann durch Schmelzen mit Kaliumbisulfat das Eisen in Lösung bringen. Man erkennt also erst nach dem Glühen des Aufschlußtiegels, ob Eisen legiert ist oder nicht.
- (8) Der Titandioxydgehalt übersteigt in feuerfesten Stoffen kaum 1—2% und da andererseits festgestellt ist, daß der Einfluß des Titandioxyds 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 Kalziumkarbonat 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 Kalziumkarbonat 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 verdünnte 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 geglüht (1). Die Glühdauer beträgt meistens $1\frac{1}{2}$ 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-Kaliumkarbonat 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 sich absetzen und filtriert durch 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 Kalziumoxydbestimmung 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 Kalkfiltrat bestimmt. Bei Magnesit füllt man das Kalziumfiltrat 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.

Den Kohlensäuregehalt kann man gut im Corleiskolben bestimmen, in den man zunächst 100 ccm Wasser eingebracht hat,

dann bringt man die Einwaage von 5 g ein und saugt Luft, die man durch Kalilauge von Kohlensäure befreit hat, hindurch. Hinter dem Corleiskolben befinden sich zunächst eine Schwefelsäurewaschflasche, dann ein Chlorkalziumröhrchen und hierauf zwei Natronkalkröhrchen. Näheres siehe Elementaranalyse. Dann läßt man langsam durch den seitlichen Trichter 50 ccm Schwefelsäure 1,4 zufließen und erhitzt vorsichtig zum Sieden.

Wenn die Flüssigkeit $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht hat, nimmt man die Natronkalkröhrchen ab und bringt sie zur Wägung. Auswaage mit 20 multipliziert ergibt Prozente Kohlensäure.

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 Ammonsalzmenge sein.

Quarzit und Silbersand. Diese Materialien, die fast aus reiner Kieselsäure bestehen, brauchen zur Bestimmung derselben nicht aufgeschlossen zu werden. 1 g der Probe wird im Platintiegel bis zur Gewichtskonstanz geglüht und mit Flußsäure (1) abgeraucht. Zum Abrauchen sind 1,5 ccm Schwefelsäure 1,4 und 10 ccm Flußsäure zu benutzen. Ein einmaliges Abrauchen genügt meistens nicht und man wiederholt das Abrauchen noch einige Male mit 5 ccm Flußsäure und 5 ccm Schwefelsäure (2). Nachdem die Schwefelsäure durch vorsichtiges Glühen entfernt ist, wird über dem Gebläse geglüht und gewogen. 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. Da bei Mangel an Schwefelsäure sich das Titan als Fluorid verflüchtigt und Aluminium und Eisen als Fluorid zurückbleiben, sich aber dann beim Glühen ebenfalls verflüchtigen. 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, so bei Kesselabnahmeversuchen, genügt die Bestimmung von Wasser, Asche und Heizwert. Alle Untersuchungen werden mit der bis zur Staubfeinheit gemahlene Probe ausgeführt. Da beim Mahlen von Kohlen, welche grobe Feuchtigkeit besitzen (1), leicht Wasser verloren geht, müssen solche Brennstoffe erst in den lufttrockenen Zustand gebracht werden.

Die *grobe bzw. Grubenfeuchtigkeit* 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 Steinkohlen 24 Stunden, oder sehr nasse Brennstoffe z. B. Braunkohlen bis 72 Stunden bei Zimmertemperatur flach ausgebreitet stehen. Jedenfalls darf die im Abstand von etwa 12 Stunden vorgenommene Wägung 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, wie das später folgende Beispiel zeigt, auf Ursprungskohle umgerechnet werden.

Zur Ausführung der weiteren Untersuchung muß zunächst die gesamte Probe bis auf 1 mm Korngröße gemahlen werden. Aus der so erhaltenen Probe werden nach gutem Mischen 500 g entnommen und so fein gemahlen, daß sie restlos durch ein Sieb von 900 Maschen auf 1 qcm geht (Prüfsiebgewebe Nr. 30 DIN 1171). Nach nochmaligem Mischen werden 250 g in einer Glasflasche mit eingeschliffenem Stopfen aufbewahrt. Vor jedesmaliger Entnahme einer Einwaage muß die Flasche waagrecht gerollt werden.

Wassergehalt der lufttrockenen Probe (hygroskopisches Wasser).

a) *Steinkohle und Steinkohlenkoks.* 1—2 g der Probe werden in ein flaches Trockengläschen mit eingeschliffenem Stopfen eingewogen und das offene Gefäß im Trockenschrank bei 105° C (2) 2—2½ Stunden getrocknet. Nach dem Erkalten des Gläschens

mit lose aufgelegtem Deckel im Exsikkator wird der Deckel dicht aufgesetzt und die Probe zurückgewogen. 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. Nach dem Abkühlen auf 20° wird das Volumen der vom Xylol scharf abgesetzten Wassermenge abgelesen (4). Im Untersuchungsbefund muß angegeben werden, ob die Wasserbestimmung nach dem Xylolverfahren oder im Trockenschrank erfolgte.

Bestimmung der Asche. In einem gewogenen Quarzschälchen wiegt man 1 g der Probe ein, erwärmt den Muffelofen zunächst gelinde, weil bei zu großer Erwärmung eine zu heftige Gasentwicklung stattfindet, wodurch ein Zerstäuben der Probe eintreten könnte. Nachdem die Kohle völlig vergast ist, steigert man die Temperatur auf 750° und erhitzt bis keine schwarzen Teilchen mehr sichtbar sind (5). Nach dem Erkalten wird ausgewogen und durch Multiplikation mit 100 erhält man den Prozentgehalt an Asche.

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. Hierzu verwendet man einen mattblanken (nicht polierten) Platintiegel, 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 (6) und erhitzt mit einem Bunsenbrenner von 8—10 mm Brennerrohrdurchmesser. Die Flamme ist dabei genau unter 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 ist gut zu entleuchten. Der Innenkegel darf den Tiegelboden nicht berühren, der sich 60 mm über dem Bunsenbrenner befinden muß. Die Erhitzung wird abgebrochen, wenn die Öffnung des Deckels kein Flämmchen mehr zeigt. Nach dem Abkühlen des Tiegels im Exsikkator wägt man zurück (7). Auswaage mal 100 ergibt Prozente Koksbeute.

Die Beschaffenheit des Koksens ist als pulfrig, 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 sollen dabei jedoch 0,5% bei backenden Steinkohlen und Anthraziten nicht überschreiten, bei den übrigen Brennstoffen kleiner als 1% sein.

Flüchtige Bestandteile. Darunter versteht man den bei der Koksausbeute auftretenden Gewichtsverlust, abzüglich Wasser.

Elementaranalyse (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.

Die Elementaranalyse beruht darauf, daß Kohlenstoff und Wasserstoff im Elementaranalysenofen zu Kohlendioxyd bzw. Wasser verbrannt und in Natronkalk- und Chlorkalziumröhrchen aufgefangen und gewogen werden.

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 ebenso gut mit Saug- bzw. Preßluft.

II. Einer Waschflasche mit 30%iger Kalilauge zur Absorption der im Sauerstoff bzw. der Luft enthaltenen Kohlensäure.

III. Einer Trockenflasche mit konz. Schwefelsäure.

IV. Einem größeren Chlorkalziumrohr.

V. Einem Verbrennungsrohr aus schwer schmelzbarem Glas oder aus Quarz. Dasselbe ist etwa 110 cm 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 (8). Verschlossen wird das Rohr mit einem durchbohrten Gummistopfen, in den zweckmäßigerweise das Chlorkalziumröhrchen 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 Chlorkalzium und zu $\frac{1}{4}$ mit Phosphor-pentoxyd gefüllten U-Rohr zur Aufnahme des aus dem Wasserstoff der Probe entstehenden Wassers (9).

VII. Einem U-Rohr mit Natronkalk oder ein 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 (1).

Vor Beginn des Versuches werden die Apparate-teile durch Gummischläuche miteinander verbunden, wobei Glas an Glas stoßen soll. Das Verbrennungsrohr muß dann, während man Sauerstoff bzw. Luft hindurchleitet, bis zur vollständigen Trocknung erhitzt werden. 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, wiegt man die Absorptionsgefäße. Hierbei ist darauf zu achten, daß dieselben vor dem Versuch mit demselben Gas gefüllt sind wie nachher. Nachdem man alle Teile 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 (12). 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 eines schwachen Stromes von Sauerstoff bzw. Luft. 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 Chlorkalziumrohr 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. Durch Multiplikation mit 27,27 und Division mit 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:

$$\text{Prozent H} = \left(\frac{\text{Gesamtauswaage an Wasser}}{0,3} - \text{hygroskopisches Wasser} \right) : 0,09$$

$$\text{Prozent C} = \frac{\text{Kohlensäureauswaage} \cdot 1000}{11}$$

Sauerstoff kann nicht direkt bestimmt werden, man erhält ihn nach der Gleichung:

$$100 - (\% \text{ H} + \% \text{ C} + \% \text{ flüchtigen Schwefel} + \% \text{ N} + \% \text{ Asche} + \% \text{ Wasser}) = \% \text{ Sauerstoff.}$$

Die Bestimmung des Stickstoffes geschieht nach der Methode von „Kjeldahl“. Im Prinzip beruht dieselbe darauf, daß man die organische Substanz durch längeres Erwärmen mit konz. Schwefelsäure vollständig zerstört. Hierbei wird der Stickstoff in Ammonsulfat übergeführt und kann durch Destillation mit Natronlauge titrimetrisch bestimmt werden. Die Ausführung gestaltet sich wie folgt: 1 g der Substanz wird in einen Kjeldahlkolben (ein birnenförmiges 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—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 (13). 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 30%iger Natronlauge, einiger Zinkkörnchen, sowie etwa 20 ccm Natriumsulfidlösung (14) in die kalte evtl. mit 200 ccm Wasser verdünnte Säure wird das Ammoniak aus dem Mercuriammonsulfat 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 Zurücktitrieren mit n/10-Natronlauge und Methylorange bestimmt. Vorgelegte Säuremenge minus Kubikzentimeter Natronlauge ergibt die an Ammoniak gebundene Säure. Da 1 ccm n/10-Schwefel- bzw. Salzsäure 0,0014008 g Stickstoff entspricht, muß die an Ammoniak gebundene Säure mit dieser Zahl multipliziert werden, um die vorhandene Stickstoffmenge in Gramm zu erhalten. Durch Multiplikation mit 100 erhält man dann Prozente Stickstoff.

Zur *Bestimmung des Schwefels* gibt es verschiedene Methoden. Die genaueste und daher auch bei Schiedsanalysen anzuwendende ist die nach ESCHKA. Hierbei wird die Probe mit der sogenannten ESCHKA-Mischung, die aus zwei Teilen Magnesiumoxyd und einem Teil wasserfreier Soda besteht, vollständig verbrannt (15). Man verfährt dabei wie folgt: 1 g der Probe 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 (16). Um die Verbrennung, welche je nach der Natur der zu untersuchenden Substanz $\frac{3}{4}$ — $1\frac{1}{2}$ Stunden dauert, zu beschleunigen, wird das Gemisch mittels eines Platindrahtes öfters 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 3%iges Wasserstoffsperoxyd 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 schwachsauren Reaktion versetzt, durch Kochen das überschüssige Brom bzw. Wasserstoffsperoxyd ver-

jagt und in der Siedehitze mit 20 ccm heißer Bariumchloridlösung gefällt. Nachdem man 4 Stunden hat absetzen lassen, wird das ausgeschiedene Bariumsulfat durch ein 11 cm-Weißbandfilter mit Filterschleim filtriert, zunächst mit salzsäurehaltigem und dann mit reinem Wasser ausgewaschen, verascht, geglüht und gewogen. Die Auswaage mit 13,73 multipliziert, ergibt Prozentgehalte Schwefel.

Für feuerungstechnische Zwecke genügt es in der Regel den verbrennlichen Schwefel anzugeben (17), 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 Wasserstoffsuperoxydlösung 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.

Für die Schwefelbestimmung im Koks wird derselbe vorteilhafter mit Natriumsuperoxyd aufgeschlossen (18). Man verfährt dabei folgendermaßen: 1 g des feingepulverten Kokes wird mit der sechsfachen Menge Natriumsuperoxyd in einem Eisen- oder Nickeltiegel von 30—50 ccm Inhalt gut gemischt. In den Tiegeldeckel hat man eine kleine Öffnung gemacht, damit die Reaktionsgase entweichen können. Man muß nun sehr vorsichtig erwärmen, damit die Reaktion nicht zu stürmisch verläuft. Am besten ist es, den Tiegel zunächst mit ganz schwacher Flamme auf dem Asbestdrahtnetz zu erhitzen und sobald der Tiegel schwach zu glühen anfängt, den Brenner zu entfernen. Ist die Reaktion etwas abgeflaut, so glüht man den Tiegel etwa 10 Minuten über voller Brennerflamme. Man läßt erkalten und gibt den Tiegel in ein 800 ccm-Becherglas mit etwa 200 ccm heißem destilliertem Wasser. Sobald die Schmelze in Lösung gegangen ist, werden Tiegel und Deckel herausgenommen und gut abgespült. Jetzt macht man vorsichtig salzsauer, filtriert wenn nötig und erhitzt zum Sieden. Der gesamte Schwefel, welcher sich als Natriumsulfat in Lösung befindet, wird dann wie oben beschrieben mit Bariumchlorid ausgefällt.

Bemerkungen.

(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 grob-gemahlten 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 sich durch teilweise Verflüchtigung der Kohle entstehende Fehler 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%iger Schwefelsäure aus, wäscht mit Wasser aus 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) Bei sehr schwer verbrennlichen Kohlen, ebenso bei Koks, befeuchtet man die Asche nach dem Erkalten mit Spiritus und glüht sie nochmals.

(6) 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.

(7) 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.

(8) Das Kupferoxyd hat den Zweck etwa entstehendes Kohlenoxyd vollständig zu Kohlensäure zu verbrennen. Etwa ent-

stehendes Schwefeldioxyd 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.

(9) Durch neu gefüllte Chlorkalziumröhrchen leitet man einige Zeit trockenes Kohlendioxyd, um sicher zu sein, daß das Chlorkalzium 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 Chlorkalziumrohres, welche einem Wasserstoffgehalt von etwa 0,2% entspricht.

(10) Statt die Waschflasche, welche zum Blasen zählen dient, mit Wasser zu füllen, kann man sie besser mit Palladiumchlorür füllen, wodurch man gleichzeitig feststellen kann, ob die Verbrennung eine vollständige ist, denn etwa auftretendes Kohlenoxyd würde eine Schwärzung der Palladiumchlorürlösung hervorrufen.

(11) 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.

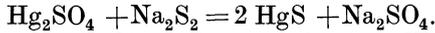
(12) Das Einsetzen des Schiffchens in das Verbrennungsrohr muß zur Vermeidung von Feuchtigkeitsaufnahme möglichst rasch erfolgen.

(13) 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.

(14) Die Natriumsulfidlösung soll die Bildung von komplexen Quecksilber-amino-Verbindungen verhindern, die sonst nach folgender Gleichung entstehen würden:

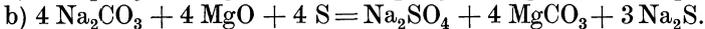
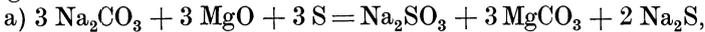


Durch den Zusatz von Natriumsulfid bildet sich jedoch unschädliches Quecksilbersulfid:

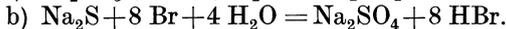


Durch den aus den Zinkkörnchen entwickelten Wasserstoff wird das Kochen der Flüssigkeit erleichtert und namentlich das gefährliche Stoßen vermieden.

(15) 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. Letztere werden dann durch den Bromzusatz zu Sulfat oxydiert.



(16) 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.

(17) Der Unterschied zwischen Gesamtschwefel und verbrennlichem beträgt etwa 0,1—0,3%. Bei flüssigen Brennstoffen können dadurch Fehler entstehen, daß die Mercaptane zum Teil Sulfo Säuren bilden, deren Bariumsalze wasserlöslich sind. Zur Vermeidung dieser Fehlermöglichkeiten muß mit hohem Bombendruck, jedenfalls nicht unter 25 Atm. verbrannt werden.

(18) Für die Bestimmung des Schwefels in der Kohle ist die Natriumsuperoxyd-Methode wegen der außerordentlich stürmischen, explosionsartigen Reaktion nicht brauchbar.

B. Heizwertbestimmung. 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 Brennstoffen, wie die Kohlen, welche Wasserstoff enthalten, unterscheidet man zwei Arten von Heizwert, einen „oberen Heizwert“, H_o abgekürzt, dieser drückt die Wärmemenge aus, welche beim Verbrennen eines Brennstoffes 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“ H_u 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 sogenannten DULONGSchen Formel (2) in den weitaus meisten Fällen zu unrichtigen Ergebnissen führt, wird der Heizwert nur mehr experimentell ermittelt. Die dazu erforderliche Apparatur ist folgende:

1. Die Verbrennungsbombe, System „Berthelot - Mahler-Kroeker“, die wegen der größeren Haltbarkeit nur aus nicht-rostendem Stahl zu wählen (3) ist, 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, namentlich bei der Bestimmung des Schwefelgehaltes, oder bei der Bestimmung des Verbrennungswassers. Die andere Öffnung wird durch ein Platinröhrchen bis beinahe auf den Boden der Bombe geführt. Sie dient zum Einlassen des Sauerstoffs 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 Kupferkessel, 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 in hundertstel Grade geteilt sein und man muß durch Ablesen mittels einer Lupe die Tausendstelgrade bequem schätzen können.

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 Stromstärkeschwankungen 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 Isolationschäden 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 V-förmiger etwa 8 cm langer Nickelindraht (6) 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 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 (11). Nunmehr verbindet man die elektrischen Leitungsdrähte mit der Bombe, setzt den Rührer und das Thermometer ein, legt den Deckel auf und setzt das Rührwerk in Gang.

Man wartet zunächst etwa 3 Minuten bis der Temperatureausgleich zwischen Bombe und Kalorimeterwasser stattgefunden hat und beginnt dann mit den Thermometerablesungen. Diese erfolgen an Hand einer Stoppuhr alle Minuten mittels der verschiebbaren Lupe. Um die Trägheit des Quecksilberfadens zu überwinden, ist es erforderlich das Thermometer mit dem Bleistift leicht zu klopfen.

Während der sogenannten 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 in den Zünddrähten geschlossen und so die Kohle entzündet. Man liest auch weiterhin während der Hauptperiode alle Minuten die Temperatur ab und zwar so lange, bis die Höchsttemperatur erreicht ist, was gewöhnlich nach 3—4 Minuten der Fall sein wird. Hierauf beobachtet man in der Nachperiode 4 Minuten lang den Abfall des Thermometers. 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.

Für die Errechnung des Heizwertes der Kohle aus den Thermometerablesungen gibt es die verschiedensten Formeln und sogar graphische Auswertungen. Die genaueste, aber zugleich auch umständlichste Berechnung der Strahlungskorrektur ist die, von REGNAULT-PFAUNDLER. Für technische Untersuchungen ist diese Ausrechnung jedoch wegen ihrer Kompliziertheit und des damit verbundenen erheblichen Zeitverlustes wenig beliebt. In den meisten Industrielaboratorien wird daher mit der einfachen, leicht verständlichen Formel von LANGBEIN (12) gerechnet, zumal dieselbe, wenn das Kühlwasser richtig temperiert war, Werte liefert, die um weniger als ± 30 kcal mit der Ausrechnung nach REGNAULT-PFAUNDLER differieren. Diese Differenz ist jedoch bei Parallelbestimmungen in hochwertigen Brennstoffen zulässig. Bei minderwertigen Kohlen mit mehr als 16% Asche darf der Unterschied sogar 40 kcal betragen.

Die Überlegung, welche der LANGBEIN-Formel zugrunde liegt, ist folgende: Da es nicht möglich ist die beim Zünden der Kohle freiwerdende Wärmemenge momentan auf das Kalorimeterwasser zu übertragen, sondern der Wärmeaustausch 3—4 Minuten dauert, hat während dieser Zeit die Temperatur der Umgebung unbedingt einen Einfluß auf das Steigen des Thermometers. Und zwar findet solange als das Thermometer Raumtemperatur noch nicht überschritten hat, Wärmeeinstrahlung statt. Hat das Kalorimeter-

wasser jedoch Zimmertemperatur überschritten, so erfolgt durch Ausstrahlung ein Verlust an Wärme. Man muß daher den im Kalorimeter ermittelten Temperaturanstieg (Zündungstemperatur-Höchsttemperatur) noch korrigieren, und zwar muß für jede Minute, welche das Thermometer über Zimmertemperatur anzeigte, die in der Nachperiode ermittelte Nachkorrektur hinzugezählt werden. Für jede Minute, die das Thermometer unter Zimmertemperatur anzeigte, muß die in der Vorperiode ermittelte Vorkorrektur abgezogen werden. Da in den meisten Fällen das Thermometer bereits nach der ersten Minute Zimmertemperatur überschritten hat, kommt für die erste Minute das Mittel aus Vor- und Nachkorrektur in Rechnung. Für die anderen Minuten kommt nur noch die Nachkorrektur in Frage. Die zusammengezogene Korrektur errechnet sich nach der Formel:

$$K = (m - 1) \cdot n + \left(\frac{n - v}{2} \right).$$

Hierin ist m = Minutenzahl von der Zündung bis zur Erreichung der Höchsttemperatur, n = Temperaturverlust je Minute des Nachversuches, v = Temperaturzunahme je Minute des Vorversuches.

Das folgende Beispiel soll die Ausrechnung näher erläutern.

Vorversuch		Hauptversuch		Nachversuch	
Minuten	°C	Minuten	°C	Minuten	°C
0	17,814	5	19,000	9	20,850
1	17,820	6	20,600	10	20,845
2	17,825	7	20,745	11	20,840
3	17,830	8	20,855	12	20,835
4	17,834	—	17,834	13	20,830
	<u>0,020</u>		<u>3,021</u>		<u>0,020</u>

$$v = 0,020 : 4 = 0,005$$

$$n = 0,020 : 4 = 0,005$$

$$\text{Hieraus errechnet sich } K = (4 - 1) \cdot 0,005 + \left(\frac{0,005 - 0,005}{2} \right)$$

$$K = 0,015.$$

$$\text{Wahrer Temperaturanstieg} = 3,021 + 0,015 = 3,036^{\circ}.$$

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 (13).

Der untere Heizwert, welcher wie schon oben beschrieben, der um die Verdampfungswärme des Verbrennungswassers vermin-

derte obere Heizwert ist, wird wie gewöhnlich nach folgender Gleichung berechnet:

$$H_u = H_o - (\text{Feuchtigkeit} + H \cdot 9) \cdot 5,85 \text{ kcal.}$$

Da der Wasserstoffgehalt H bei Steinkohlen gewöhnlich 4% beträgt, ergibt sich die folgende Formel:

$$H_u = H_o - (\text{Feuchtigkeit} + 36) \cdot 5,85 \text{ kcal.}$$

Der Wasserstoffgehalt bei Braunkohlen beträgt gewöhnlich 5% des Reinkohlegehaltes. Die Formel für Braunkohle lautet also:

$$H_u = H_o - (\text{Feuchtigkeit} + 5,9 \cdot \text{Reinkohle}) \cdot 5,85 \text{ kcal.}$$

Diese Berechnung des unteren Heizwertes ist nicht ganz genau. Für Schiedsanalysen und bei stark bituminösen Braunkohlen, d. h. bei Schwelkohlen mit über 6,5% Bitumen und 13% Teer (14) muß die Bestimmung des Verbrennungswassers auf Grund der Elementaranalyse erfolgen. Oder man treibt (15) das bei der Verbrennung in der Bombe gebildete Wasser im Ölbad aus. Letztere Methode liefert aber nicht so genaue Werte, wie die Elementaranalyse.

Die Bestimmung des Wasserwertes des Kalorimeters, worunter man den Wärmebedarf pro Grad Erwärmung für die Bombe des Kalorimetergefäßes einschließlich einer gewogenen Wassermenge, Rührer und Thermometer versteht, kann entweder auf elektrischem Wege vorgenommen werden, wie es die Physikalisch-Technische Reichsanstalt macht, oder aber man verbrennt in der Bombe eine chemisch reine Substanz, deren Verbrennungswärme genau bekannt ist. Eine solche Substanz ist die Benzoesäure für kalometrische Bestimmungen mit einer Verbrennungswärme von 6324 kcal (16). Denselben Zweck erfüllt das flüssige Paraffin mit etwa 10990 kcal. Rohrzucker mit 3946 und Salicylsäure mit 5241 kcal.

Die Wasserwertbestimmung muß selbstverständlich mit der größten Sorgfalt und unter den gleichen Bedingungen, wie die Heizwertbestimmungen 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 Benzoesäure mit 6324 kcal. wurde ein korrigierter Temperaturanstieg von 2,635⁹ beobachtet. Der Wasserwert ist demnach:

$$6324 : 2,635 = 2400.$$

Man nimmt das Mittel aus mehreren Versuchen und muß die Richtigkeit von Zeit zu Zeit nachprüfen, besonders dann, wenn an der Bombe oder dem Gefäß eine Reparatur ausgeführt wurde, ferner auch dann, wenn man ein neues Thermometer benutzen muß.

Hat man den Heizwert schwer verbrennlicher Stoffe wie z. B. Koks oder Rostdurchfall zu bestimmen, so kann man die Verbrennung durch Zugabe einer genau gewogenen Menge Benzoesäure oder Paraffinöl beschleunigen.

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.

Angesichts dessen, daß die Kohle 3,70% grobe Feuchtigkeit besitzt, enthält also die ursprüngliche Kohle $100 - 3,70 = 96,3\%$ lufttrockene Kohle. Es müssen daher alle in lufttrockenen Zustand erhaltenen Zahlen mit 96,3 multipliziert und durch 100 dividiert bzw. einfacher mit 0,963 multipliziert werden, um die Werte der ursprünglichen Kohle zu erhalten.

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 Ho der ursprünglichen Kohle ist		$7287 \cdot 0,963 = 7017 \text{ kcal}$

Um den Hu der ursprünglichen Kohle zu erhalten, wird der Hu der lufttrockenen Probe mit 0,963 multipliziert und hiervon die für die grobe Feuchtigkeit erforderliche Verdampfungswärme abgezogen. Also ergibt sich demnach:

$$7052 \cdot 0,963 = 6791 - (3,70 \cdot 5,85) = 6791 - 22 = 6769 \text{ kcal.}$$

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.

Will man aus den Werten der ursprünglichen Kohle auf die Werte der Reinkohle umrechnen, so müssen alle Zahlen mit dem Prozentgehalt an Reinkohle dividiert werden. In obigem Beispiel also mit 0,8714.

Bemerkungen.

(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:

$$H_u = 81 C + 290 \left(H \frac{O}{8} \right) = 25 S - 6 W \text{ kcal}$$

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.

(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 im Brikett 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, so 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 schonnt auch die Bombe.

Bei schwer verbrennlichen Substanzen, wie Koks, bietet das Brikettieren absolut keine Vorteile. Wenn man dieselbe nicht mit Benzoesäure bzw. Paraffinölzusatz verbrennen will, kann man sie in ein Tütchen aus aschefreiem Zigarettenpapier bringen. Die Hülle aus Zigarettenpapier wiegt 0,005 g = 155 kcal.

(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 den Wasserwert der Bombe ebenfalls mit Nickelindraht festgestellt hat. Der Abzug für Nickelinzünddraht beträgt höchstens 2,6 kcal vom gefundenen Heizwert. Für Eisen macht es etwa 6 kcal aus.

(7) Es ist nicht unbedingt nötig, in die Bombe Wasser zu geben, man kann auch bei wasserstoffreichen bzw. feuchten Kohlen ohne Wasserzusatz arbeiten. Erforderlich ist derselbe jedoch bei wasserstoffarmen bzw. bei 105⁰ getrockneten Kohlen. Man muß aber natürlich den Wasserzusatz beim Wasserwert berücksichtigen, d. h. man muß, wenn der Wasserwert ohne daß man Wasser in die Bombe gegeben hat, festgestellt wurde, entweder die 5 ccm Wasser aus dem Kalorimetergefäß entnehmen, oder aber man muß 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 da die Abdichtung der Bombe durch einen im Deckel befindlichen Bleiring bewerkstelligt wird, würde der Dichtungsring bald deformiert sein, und dann nicht mehr abdichten; wenn man den oberen Bombenrand mit einem Tropfen Wasser anfeuchtet, 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, weil sonst leicht der Bleiring statt am Deckel an der Bombe haftet.

Schnelleres und bequemeres Arbeiten ermöglicht die Verbrennungsbombe mit automatischem Verschuß. Er wird ohne Werkzeug und ohne Anwendung von Gewalt geschlossen und geöffnet. 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 es kommt sehr leicht zu Explosionen, wenn komprimierter Sauerstoff mit Öl oder Fett in Berührung kommt.

(9) Es ist nicht erforderlich die Luft beim Einlassen des Sauerstoffes erst zu vertreiben, denn die Annahme, daß der Stickstoff der Luft zu Salpetersäure verbrennen könnte, ist nicht richtig, 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 Luftverreibung illusorisch ist.

Elektrolytsauerstoff zum Füllen der Bombe zu verwenden, ist nicht ratsam, da derselbe oft 1—2% Wasserstoff enthält, kann man einen um 180—200 kcal zu hohen Heizwert finden.

(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 nun eine vereinfachtere Rechnung zu haben, wiegt man sich statt 2000 g Wasser 2061 g ab und erhält so einen Wasserwert von 2400.

(11) Bei Steinkohlen nimmt man die Wassertemperatur $1,5^{\circ}$, bei Braunkohlen und Torf nur 1° unter Zimmertemperatur.

(12) Man findet die LANGBEIN-Formel in den verschiedensten Schreibarten. In der Hauptsache mag das darauf zurückzuführen sein, daß LANGBEIN selber zwei Formeln angegeben hat. Die hier angegebene, ist die ältere Fassung, gibt aber bei richtigem Arbeiten die geringsten Unterschiede von der REGNAULT-PFAUNDLER-Formel.

(13) 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 Kilogramm 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 zu viel 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 um genaue Untersuchungen, z. B. bei Kesselabnahmen, handelt, müssen die entstandenen Säuren bestimmt werden. Dies geschieht wie folgt: Der Bombeninhalte wird quantitativ in ein Becherglas gespült und nachdem durch Kochen die Kohlensäure vertrieben ist, wird durch Titration mit $n/10$ Bariumhydroxydlösung und Phenolphthalein die Gesamtsäure bestimmt. Hierauf gibt man 20 ccm $n/10$ Sodalösung hinzu, kocht kurz auf, wobei sich das Bariumnitrat in unlösliches Bariumkarbonat verwandelt, spült in einen 250 ccm-Meßkolben über, füllt nach dem Erkalten auf, filtriert 200 ccm ab und titriert die

nicht verbrauchte Sodamenge mit $n/10$ Salzsäure und Methylorange zurück. Der Unterschied zwischen den zugegebenen 20 ccm $1/10$ n-Sodalösung und dem mit 1,25 multiplizierten Verbrauch an $1/10$ n-Salzsäure ist gleich der Anzahl Kubikzentimeter $1/10$ n-Salpetersäure, die man von der mit $1/10$ n-Barytwasser ermittelten Gesamtmenge (Schwefel- und Salpetersäure) abzieht. Der Rest entspricht der Schwefelsäure.

Beispiel: Bariumhydroxydlösung verbraucht = Gesamtsäure 10,20 ccm
 Sodalösung vorgelegt . . = 20 ccm
 zurücktitriert in 200 ccm
 14,00 = 17,5 in 250 ccm
 für Salpetersäure demnach verbraucht . . . = 2,5 ccm 2,50 ccm
 für Schwefelsäure allein 7,70 ccm

Da 1 ccm $n/10$ -Schwefelsäure 0,0016 g Schwefel entspricht, gilt:
 $7,7 \cdot 0,0016 = 0,0123 \text{ g} = 1,23\%$ Schwefel.

Der Abzug für die gebildete Schwefelsäure beträgt somit $22,5 \cdot 1,23 = 27,67$ kcal. Da die Bildungswärme für 1 ccm $n/10$ -Salpetersäure 1,43 kcal beträgt, errechnet sich der Abzug für die gebildete Salpetersäure zu $2,50 \cdot 1,43 = 3,57$ kcal.

(14) Bei stark bituminösen Braunkohlen können Unterschiede bis 100 kcal auftreten.

(15) Wenn man das bei der Verbrennung gebildete Wasser durch Austreiben aus der Bombe bestimmen will, muß man selbstverständlich eine bei 105^0 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 105^0 erwärmt. An das Ventil, welches unterhalb des Bombendeckels mündet, hat man ein gewogenes Chlorkalziumrohr angeschlossen. Man läßt zunächst die Verbrennungsluft durch langsames Öffnen des Ventils durch das Chlorkalziumrohr entweichen. Ist das nach etwa 30 Minuten erfolgt, so öffnet man das zweite Ventil und saugt oder drückt einen getrockneten Luftstrom langsam durch die Bombe. Dies dauert 1— $1\frac{1}{2}$ Stunden. Da der Sauerstoff zum Füllen der Bomben häufig nicht ganz trocken ist, können so Ungenauigkeiten entstehen. Der Hauptnachteil dieser Wasserbestimmungsart ist jedoch der, daß die Bomben längere Zeit ihrem eigentlichen Zweck entzogen werden und die Dichtungen auch durch das Erhitzen mit der Zeit leiden.

(16) 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 in der Schwefelsäure im Vakuumexsikkator zu trocknen.

Rohrzucker und Salizylsäure verbrennen auch als loses Pulver restlos.

Flüssige Brennstoffe.

Dieselben werden immer chemisch und kalorimetrisch untersucht. Außerdem sind noch das spezifische Gewicht bei 20°, Zähigkeit bei 20° oder bei der Temperatur, auf welche der Brennstoff im Betrieb vorgewärmt, festzustellen.

Bei der Bestimmung des Heizwertes von hochwertigem Öl darf man jedoch 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 Chlorkalziumröhrchen aufgefangen.

Um den Heizwert leichtflüchtiger Brennstoffe zu bestimmen, wiegt man sich denselben in einer Gelatinekapsel von bekanntem Gewicht ab. Den Ho und Hu der Kapsel hat man vorher durch Verbrennen einer größeren Anzahl festgestellt. Zum Beispiel sei der Ho für 0,1 g 443 kcal/kg der Hu 402 kcal/kg. Der Zünddraht wird zwischen den beiden Kapselhälften eingeklemmt. Die Rechnung gestaltet sich nun folgendermaßen:

Gelatinekapsel	0,1375 g
Brennstoff	0,5259 g
Korrigierter Temperatur-	
anstieg	$2,343^{\circ} \times 2345$ (Wasserwert)
ergibt	
Gesamt-Ho	$\frac{5494,3 - 443 \times 1,375}{\text{Einwaage des Brennstoffes}}$ kcal/kg
Gebildetes Wasser	$0,628 \times 5,85 = 367,4$ vom Ho abgezogen ergibt:
Gesamt-Hu	$\frac{5122,9 - 402 \times 1,375}{\text{Einwaage des Brennstoffes}}$ kcal/kg.

Der Schwefel im Öl wird bestimmt, indem man das Öl wie üblich in der Bombe verbrennt, jedoch hat man in dieselbe vor-

her 10 ccm Wasser gegeben. Nach dem Verbrennen wird der Sauerstoffüberschuß durch ein Natriumbikarbonat 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 höherem 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 Kupferchlorürlösung, das siebente sowie die Meßbürette und das Niveaugefäß sind mit 27%iger Kochsalzlösung mit einem Zusatz von 1% konz. Schwefelsäure (1) und einigen Tropfen Methylorange gefüllt und 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):

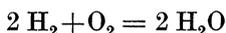
A. Kohlensäure. Die Absorption geschieht mit Kalilauge (3) (Lösung I).

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- bzw. Triacetyloxyhydrochinonlösung befreit (Lösung III) (5).

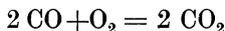
D. Kohlenoxyd. Zur Absorption des Kohlenoxyds verwendet man am besten eine ammoniakalische Kupferchlorürlösung, die je Mol Kupfer-1-Chlorid 4 Mol Ammonchlorid enthält (Lösung IV). Da die Absorption des Kohlenoxyds zum Schluß träge ist, verwendet man zur Absorption des restlichen Kohlenoxyds ein zweites und drittes Kupferchlorürgefäß (6). Die vorhandenen Ammoniakdämpfe sind so gering, daß sie von der angesäuerten Sperrflüssigkeit in der Meßröhre 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 Kohlenoxydes zu Kohlensäure und Wasser. Ist die Reaktion beendet, d. h. ist in der Meßbürette keine Volumenabnahme mehr festzustellen, drückt man den Gasrest in die Gasbürette und entfernt die Diadomitsteine. Nach Erkalten des Röhrchens auf Zimmertemperatur liest man den Stand der Bürette ab. Die festgestellte Kontraktion entspricht nach der Gleichung:



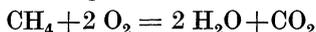
dem Wasserstoffgehalt.

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 gleich 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. Stickstoff. Der Stickstoff ergibt sich aus dem Gasrest.

<i>Ausführungsbeispiel.</i>	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% C_nH_{2n}
4. mit alkalischer Pyrogallollösung	94,5	0,3% O_2

5. mit Kupferchlorürlösung . . .	70,0	24,5% CO
6. über 280° heißes Kupferoxyd geleitet	45,8	24,3% 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 Zusammen-
setzung:

5,0%	Kohlensäure,
0,2%	Schwere Kohlenwasserstoffe,
0,3%	Sauerstoff,
25,3%	Kohlenoxyd,
24,2%	Wasserstoff,
2,8%	Methan,
42,2%	Stickstoff.

Erforderliche Lösungen.

I. Kalilauge (nicht mit Alkohol gereinigt) (9): 100 g Kalium-
hydroxyd 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 Absorptions-
gefäß und vor Luft geschützt, geschehen.

b) oder Triacetyloxyhydrochinon: 110 g Kaliumhydroxyd
werden in Wasser gelöst, die Lösung auf 200 ccm aufgefüllt und
unter Ausschluß von Luftsauerstoff werden 40 g Triacetyloxy-
hydrochinon zugegeben, die sich nach kurzem Umschütteln klar
auflösen, worauf die Lösung gebrauchsfertig ist. Der Absorptions-
koeffizient der Lösung beträgt 25 ccm Sauerstoff pro Kubik-
zentimeter.

IV. Kupferchlorür (10):

Mutterlösung: 400 g Kupferchlorür und 500 g Ammonium-
chlorid in 1500 ccm Wasser lösen. Zur besseren Haltbarkeit
werden der Lösung Kupferspäne zugesetzt.

Gebrauchslösung: 45 ccm der Mutterlösung werden mit
160 ccm 10%igem Ammoniak gemischt und dann zur Absorption
verwendet.

Berechnung des Heizwertes: Der Heizwert eines Gasgemisches wird durch Addition der Heizwertanteile der einzelnen Bestandteile an H_2 , CO usw. nach folgender Formel berechnet:

$$\begin{array}{rcl}
 H_o = & 3050 \cdot H_2 & H_u = 2560 H_2 \\
 & + 3050 \cdot CO & + 3050 CO \\
 & + 25000 \cdot C_n H_{2n} & + 17000 C_n H_{2n} \\
 & + 9570 \cdot CH_4 & + 8580 CH_4 \\
 & + 14900 \cdot C_2 H_4 & + 14100 C_2 H_4.
 \end{array}$$

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 Alkalischerwerden der Lösung auf jeden Fall sofort zu bemerken, empfiehlt sich auch noch ein Zusatz von einigen Tropfen Phenolphthaleinlösung.

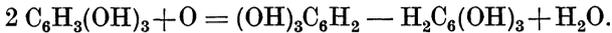
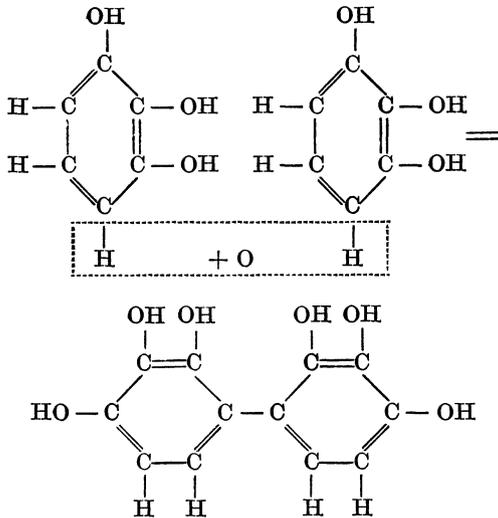
(2) Das zu untersuchende Gas muß vor der Untersuchung möglichst auf Zimmertemperatur gebracht und die Absorption nicht unter $15^{\circ}C$ ausgeführt werden. Ebenso sollen sämtliche Ablesungen in gleichen Zeiträumen erfolgen.

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 den beiden Metallen Eisen, Zinn und der feuchten Kohlensäure zurückzuführen. Man muß also zur Aufbewahrung der Gasproben Glasgefäße benutzen.

(3) Natronlauge wird wegen der Schwerlöslichkeit des sich bildenden Natriumkarbonates nicht verwendet.

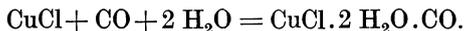
(4) Die schweren Kohlenwasserstoffe lagern sich an Schwefelsäure an. So bildet sich aus Äthylen C_2H_4 Äthionsäure $C_2H_6S_2O_7$, aus Benzol C_6H_6 , Benzolsulfosäure $C_6H_6SO_3$, aus Acetylen C_2H_2 , Acethylenschwefelsäure $C_2H_4SO_4$.

(5) Pyrogallol $C_6H_3(OH)_3$ nimmt Sauerstoff auf, indem unter Aboxydation je eines Wasserstoffatoms zwei Benzolkerne zu Hexaoxydiphenyl zusammentreten:

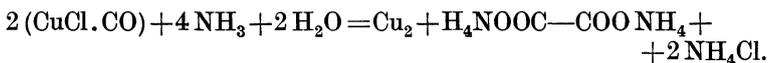


Mit Ätznatron bereitete Lösungen absorbieren wesentlich langsamer. Alle Lösungen entwickeln Kohlenoxyd, besonders bei Gasen mit mehr als 20—25% Sauerstoff und zwar um so mehr je langsamer das Gas durch die Absorptionslösung perlt. Man arbeitet daher besser mit Triacetyloxyhydrochinon. Bei technischen 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.

(6) Die Absorption erfolgt in salzsaurer Lösung nach folgender Gleichung:



Es besteht also ein Gleichgewicht zwischen diesen Körpern. Daher können gebrauchte, an $\text{CuCl} \cdot \text{CO}$ reiche Lösungen infolge Dissoziation der Cuprokohlenoxydverbindung, an kohlenoxydarmer Gasgemische Kohlenoxyd abgeben. Die Absorption des Kohlenoxydes wird praktisch quantitativ, wenn man in ammoniakalischer Lösung die leicht dissoziierbare Kupferchlorürkohlenstoffverbindung durch eine sekundäre Reaktion dauernd entfernt.



Da von gebrauchten alten ammoniakalischen Kupferchlorürlösungen leicht Kohlenoxyd abgegeben werden kann, absorbiert

man die Hauptmenge des Kohlenoxydes in einer gebrauchten, die letzten Anteile in einer frischen Lösung.

Ammoniakalische Kupferchlorürlösungen absorbieren auch Kohlenoxyd, schwere Kohlenwasserstoffe und Sauerstoff, daher müssen diese Bestandteile entfernt werden, ehe man die Bestimmung des Kohlenoxyds ausführt.

(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 abgespaltet, 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.

(9) Durch Alkohol gereinigtes Ätzkali absorbiert auch schwere Kohlenwasserstoffe z. B. Benzol.

(10) Statt Kupferchlorürlösung kann man auch Kuprosulfatlösung verwenden (10 g β -Naphthol, 5 g Kupferoxydul, 95 ccm konz. Schwefelsäure mit 5 ccm Wasser in der Kälte auflösen).

Kessel- und Speisewasser-Untersuchung.

1. Alkalität.

a) Speise- und Kesselwasser. 100 ccm (bei Kesselwasser entsprechend weniger) des zu untersuchenden Wassers 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 jetzt farblose Probe gibt man zwei Tropfen Methylo- orange 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.

Den Gehalt an Ätznatron und Soda errechnet man mit Hilfe dieser Werte auf folgende Weise:

$$\begin{aligned} 2(p - m) \cdot 40 &= \text{mg/l Ätznatron,} \\ (m - p) \cdot 106 &= \text{mg/l Soda.} \end{aligned}$$

Hieraus ergibt sich:

$$\text{Natronzahl} = \text{mg/l Ätznatron} + \frac{\text{mg/l Soda}}{4,5}.$$

Sollte m größer sein als $2p$, so enthält das Wasser kein Ätznatron, sondern nur Soda und Natriumbikarbonat, deren Berechnung auf folgende Weise geschieht:

$$106 p = \text{mg/l Soda,}$$

$$(m - 2p) \cdot 84 = \text{mg/l Natriumbikarbonat.}$$

Sollte $p = 0$ sein, so ist Soda nicht vorhanden und nur die letzte Formel dient zur Berechnung des Bikarbonats.

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.

Zur Bestimmung der Gesamthärte können die zur Alkalitätsbestimmung verwendeten 100 ccm Wasser benutzt werden. Man gibt noch etwa 1 ccm von der $n/10$ -Salzsäure zu, sowie etwas Bromwasser, 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 und mit $n/10$ -Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Tropfenweise $n/10$ -Salzsäure zugegeben, bis die Rosafärbung verschwindet. In der so vorbereiteten Lösung wird sofort die Härte durch Titration mit $n/10$ -Kaliumpalmitatlösung, die so lange zugegeben wird, bis die Lösung einen äußerst schwach rosa Farbton annimmt, festgestellt. 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.

Aus der Gesamt- und Karbonathärte ergibt sich durch Subtraktion die Nichtkarbonathärte.

2. 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 geraspelttem Zinn oder Zinnfolie (2) (letztere reagiert langsamer) wird bei Anwesenheit von Phosphat die Lösung blau gefärbt. Nach etwa 10 Minuten vergleicht man die Farbe im Phosphatkolorimeter¹ (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.

¹ Hersteller: Ostwald Energie G. m. b. H., Großbothen i. S.

Durch Multiplikation mit 5 erhält man den Gehalt an Trinatriumphosphat: $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$.

Bemerkungen.

(1) Zur Herstellung der Sulfatmolybdänlösung werden 100 ccm einer wässrigen 10%igen Ammonium-Molybdatlösung mit 300 ccm einer 50 Vol.%igen Schwefelsäure gemischt. Die Lösung wird nach längerem Stehen schwach blau. Durch Zugabe von n/100-Permanganat kann sie entfärbt werden.

(2) Die Reihenfolge muß eingehalten werden.

(3) Bei Benutzung des Energiekolorimeters ist auf ganz genaue Einhaltung der angegebenen Mengen zu achten. Wichtig ist entsprechende Verdünnung.

(4) Die Vergleichslösung erhält man durch Auflösen von 14,72 g chemisch reinem, saurem Natriumammonphosphat ($\text{NaH}_2\text{NH}_4\text{PO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) in 1 l 3%iger Kochsalzlösung. Jedes 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 Wasserprobe behandelt. Ihre Haltbarkeit ist nur begrenzt, da sie bereits nach 20 Minuten zu verfallen beginnen.

3. Sauerstoffgehalt. 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 eingeschliffenen 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 Manganchlorürlösung (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 der 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 Salzsäure 1,19 und bringt die jetzt klare Lösung unter dreimaligem Nachspülen

mit destilliertem Wasser verlustlos in den Titrierkolben. Man gibt noch 1 cem einer 10%igen Jodkaliumlösung und 5 cem Jodzinkstärkelösung hinzu und titriert die jetzt blaue Lösung mit n/100-Natriumthiosulfatlösung auf farblos. Der Sauerstoffgehalt errechnet sich wie folgt:

Das Volumen der Flasche abzüglich der zweimal 3 cem Manganchlorürlösung und Natronlauge, sei V, die verbrauchten Kubikzentimeter 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.

Bemerkungen.

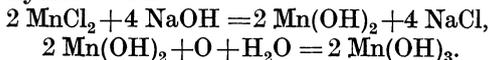
(1) Manganchlorürlösung: 10 g kristallisiertes Manganchlorür in 100 cem Wasser.

(2) Jodkaliumhaltige Natronlauge: 100 cem 50%ige Natronlauge + 10 g Kaliumjodid.

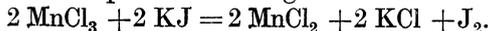
(3) Die Reihenfolge ist wichtig, denn wenn zuerst Natronlauge zugegeben wird, findet man leicht zu wenig Sauerstoff.

(4) Schnelles Arbeiten ist bei der Zugabe der Chemikalien unbedingt erforderlich, da weitgehend entgastetes Kesselspeisewasser mit großer Schnelligkeit Luftsauerstoff aufnimmt.

(5) Der chemische Vorgang ist hierbei folgender: Durch die Natronlauge wird aus dem Manganchlorür weißes Manganhydroxydul gefällt, das durch den Sauerstoff zu braunem Manganhydroxyd 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:



Bereitung und Titerstellung der Lösungen.

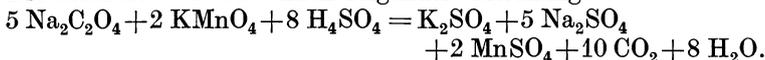
Kaliumpermanganatlösung.

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).

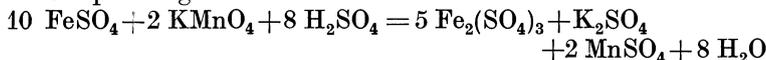
Titerstellung mit Natriumoxalat (2).

Man löst dreimal 0,25 g im 1000 cem-Erlenmeyerkolben in etwa 300 cem ausgekochtem Wasser, fügt 30 cem verdünnte

Schwefelsäure (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 Ferrosulfates 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

$$1 \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 = \frac{558,4}{670,0} = 0,8334 \text{Fe}.$$

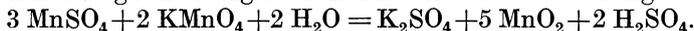
Der *Eisentiter* (4) ergibt sich demnach aus:

$$\frac{\text{Einwaage} \times 0,8334}{\text{ccm KMnO}_4} = \text{g Fe in 1 ccm KMnO}_4,$$

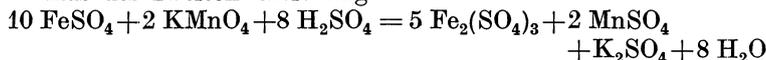
z. B. 0,25 g $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ verbrauchen 37,3 ccm KMnO_4

$$\text{also } \frac{0,25 \cdot 0,8334}{37,3} = 0,005585 \text{ g Fe}.$$

Der Mangantiter ergibt sich aus der ersten Gleichung:

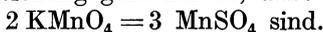


Aus der zweiten Gleichung:

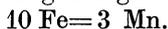


folgt: 2 $\text{KMnO}_4 = 10 \text{FeSO}_4$.

Aus der ersten Gleichung geht hervor, daß:



Aus den beiden Gleichungen ergibt sich daher:



Nach dem Einsetzen der Atomgewichte erhält man:
 $10 \times 55,84 \text{ Gewichtsteilen Fe} = 3 \times 54,93 \text{ Gewichtsteilen Mangan.}$

Demnach entspricht 1 Gewichtsteil Fe = $\frac{164,79}{558,4} = 0,2951$ Gewichtsteilen Mangan.

Man muß also den Eisentiter des Kaliumpermanganates mit 0,2951 multiplizieren, um den Mangantiter zu bekommen. Bei der Bestimmung größerer Mengen von Mangan nach der VOLHARD-Methode ist es besser den Titer mit Kaliumpermanganat zu stellen, dessen Mangangehalt 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 25%igen 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 0,3870 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 Ferrosalzlösung, so findet schon in der Kälte eine Reduktion der Chromsäure zu Chromoxyd und eine Oxydation des Ferrosalzes zu Ferrisalz statt.

$$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + 6 \text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + \text{K}_2\text{SO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O.}$$

Nach dieser Gleichung entsprechen $6 \text{Fe} = 2 \text{Cr}$
oder $1 \text{Cr} = 3 \text{Fe}$.

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.

Will man die Permanganatlösung auch zur Titration von Kalziumoxalat benutzen, so erhält man die Menge Kalziumoxyd durch Multiplizieren der verbrauchten Kubikzentimeter mit dem halben Eisentiter.

Zusammenfassung:

$$\begin{aligned} \text{Eisentiter} \times 0,2951 &= \text{Titer für Mn,} \\ &\times 0,3100 = \text{Titer für Cr,} \\ &\times 0,9124 = \text{Titer für V,} \\ &\times 0,502 = \text{Titer für CaO.} \end{aligned}$$

Bemerkungen.

(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 aufbewahrt, 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, so fehlt es an Schwefelsäure.

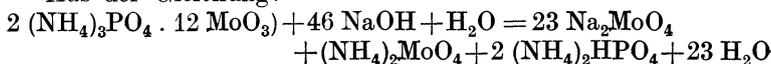
(4) Es ist nicht angängig, den aus dem Oxalat errechneten Eisentiter ohne weiteres dem REINHARDTSchen Titrationsverfahren zugrunde zu legen. Zur Titration größerer Mengen Eisen nach dem REINHARDTSchen Verfahren muß der Titer der Permanganatlösung mit Eisenoxyd (pro Analyse) bestimmt werden. Hierzu werden 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:

$$0,2 \text{ g Fe}_2\text{O}_3 = \frac{0,1399 \text{ g Fe}}{\text{ccm KMnO}_4}.$$

Natronlauge und Schwefelsäure für die Phosphorbestimmung.

Die für die Phosphorbestimmung verwendete Natronlauge bzw. Schwefelsäure erhält man durch Verdünnen von 500 ccm 1/1 n-Natronlauge bzw. 1/1 n-Schwefelsäure mit 2200 ccm Wasser. Oder besser 250 ccm 2/1 n-Lösungen auf 2700 ccm auffüllen.

Aus der Gleichung:



folgt:

$$2 \text{ P} = 46 \text{ NaOH}$$

$$\text{oder } 2 \times 31,02 = 46 \times 40,00.$$

Da eine 1/1 n-NaOH 46 g NaOH im Liter enthält, so entspricht 1 l 1/1 n-NaOH demnach $\frac{2 \cdot 31,02}{46} = 1,3487$ g P, 1 ccm

1/1 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 ccm-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:

$$1 \text{ g } (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 \text{ enthält } 0,23492 \text{ g P.}$$

Zum Titrieren werden 0,05 g $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ verwendet: dieselben enthalten $0,2348 \times 0,05 = 0,01174$ g P.

Der Verbrauch an NaOH sei z. B. 47 ccm, dann entsprechen

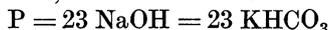
$$47 \text{ ccm NaOH} = 0,01174 \text{ g P,}$$

$$1 \text{ ccm NaOH} = 0,01174 : 47 = 0,0002498 \text{ g P}$$

$$\text{oder } 1 \text{ ccm NaOH} = 0,02498\% \text{ P.}$$

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 Kaliumbikarbonat verwenden; denn aus der Gleichung



ergibt sich

$$31,02 = 23 \cdot 100,10 = 2302,3$$

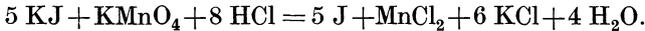
$$1 \text{ g KHCO}_3 = \frac{31,02}{2302,3} = 0,01347 \text{ g P.}$$

Man erhält den Titer der Säure für Phosphor, indem man ihren Titer für Kaliumbikarbonat mit 0,01347 multipliziert.

Das Kaliumbikarbonat wird durch Trocknen im Exsikkator, der mit Chlorkalzium 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.

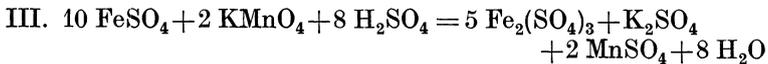
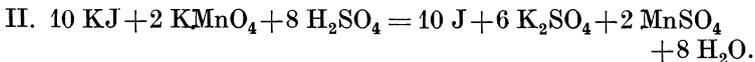
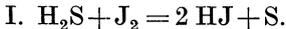
Natriumthiosulfatlösung.

Man löst 151,22 g Natriumthiosulfat in 10 l ausgekochtem Wasser (1) auf, hebt in gut verschlossener Flasche auf und stellt nach 8—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.

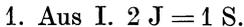


Das ausgeschiedene Jod titriert man unter Zugabe von Stärkelösung mit der einzustellenden Thiosulfatlösung bis zum Verschwinden der Blaufärbung.

Aus den Gleichungen:



ist folgendes zu ersehen.



Aus II und III folgt auf Grund mathematischer Gesetze, daß:

$$10 \text{ J} = 10 \text{ Fe}$$

$$\text{bzw. } 2 \text{ J} = 2 \text{ Fe},$$

$$\text{da } 2 \text{ J} = 1 \text{ S}$$

gilt aber auch $2 \text{ Fe} = 1 \text{ S}$.

Durch Einsetzen der Atomgewichte erhält man:

$$\begin{aligned}
 2 \times 55,84 \text{ Gewichtsteile Fe} &= 32,06 \text{ Gewichtsteile S} \\
 111,68 \text{ Gewichtsteile Fe} &= 32,06 \text{ Gewichtsteile S} \\
 1 \text{ Gewichtsteil Fe} &= \frac{32,06}{111,68} \text{ Gewichtsteile S} \\
 1 \text{ Gewichtsteil Fe} &= 0,2870 \text{ Gewichtsteile S.}
 \end{aligned}$$

entspricht also $= 0,2870$ 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.

$$\begin{aligned}
 \text{Es ist also } 25 \cdot 0,005585 &= 0,1396 \text{ g Fe} \\
 \text{oder da } 1 \text{ Fe} &= 0,2870 \text{ g S sind:} \\
 0,1396 \text{ g Fe} &= 0,2870 \cdot 0,1396 \text{ g S} \\
 0,1396 \text{ g Fe} &= 0,04006 \text{ g S.}
 \end{aligned}$$

Der Verbrauch von Thiosulfat sei 40 ccm, dann entsprechen 1 ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \frac{0,04006}{40} = 0,001001$ g S.

Bei einer Einwaage von 1 g Stahl wäre also der S-Gehalt 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.

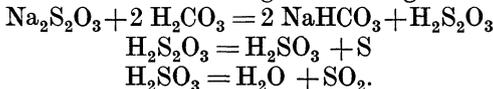
Zusammengefaßt ergibt sich folgende Formel:

$$\text{S Titer} = \frac{\text{ccm KMnO}_4 \cdot \text{Fe Titer} \cdot \text{Atomgewicht des S}}{\text{ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 2 \cdot \text{Atomgewicht des Fe}}$$

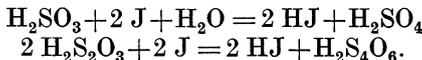
$$\text{S Titer bei 5 g Einwaage} = \frac{\text{ccm KMnO}_4 \cdot \text{Fe Titer} \cdot 0,2870 \cdot 100}{\text{ccm Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5} = \% \text{ S.}$$

Bemerkungen.

(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:



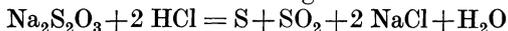
Der Titer der Lösung wächst stetig, weil die entstehende schweflige Säure mehr Jod verbraucht als die Menge Thio-schwefelsäure, aus der sie entstanden ist.



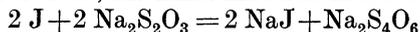
Man muß daher das zur Lösung verwendete destillierte Wasser durch Kochen von der Kohlensäure befreien. Zweckmäßig läßt man aber trotzdem die Lösung noch 8—14 Tage stehen, ehe man den Titer stellt. Nach dieser Zeit ist auch die im gekochten destillierten Wasser noch enthaltene Kohlensäure verbraucht und 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 sogenannten Thiobakterien, das Thiosulfat unter Abscheidung von Schwefel über Sulfid 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 Kuprosalz, das aus Kuprisalz und Thiosulfat schnell entsteht, durch Luftsauerstoff zu Kuprisalz 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 schwefliger Säure nach der Gleichung



zu vermeiden. Demgemäß würde unter diesen Umständen ein Mehrverbrauch von Jod eintreten, da die schweflige Säure doppelt so viel Jod verbraucht, als Thiosulfat aus dem sie entstanden ist.



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 100 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 zur 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

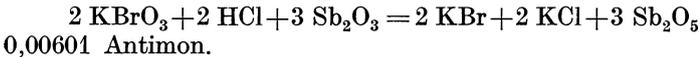
titriert, bis die Lösung farblos ist. Ist die Jodlösung zu stark, so wird sie mit Wasser verdünnt, ist sie dagegen zu schwach, so gibt man etwas konz. Jodlösung hinzu, bzw. man verdünnt die Thiosulfatlösung, bis sie mit der Jodlösung übereinstimmt, muß dann jedoch den Titer der Thiosulfatlösung neu stellen.

Bemerkungen.

- (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.

Bereitung und Titerstellung der Kaliumbromatlösung für Arsen- und Antimonbestimmung.

Zur Herstellung von n/10-Kaliumbromat werden 2,7852 g des bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salzes in 1000 ccm Wasser gelöst. 1 ccm dieser Lösung entspricht dann nach der Gleichung:



Der Titer für Arsen errechnet sich zu 0,003745 g Arsen.

Jodlösung für Arsen-, Antimon- und Zinnbestimmung.

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 Natriumbicarbonat 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	$\left. \begin{array}{l} 0,3745\% \text{ As} \\ 0,6088\% \text{ Sb} \\ 0,5935\% \text{ Sn} \end{array} \right\}$	berechnet aus	$\left. \begin{array}{l} \text{SnCl}_2 + \text{J}_2 + 2 \text{HCl} = \\ \text{SnCl}_4 + 2 \text{HJ}. \end{array} \right\}$
----------------------	--	---------------	--

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.

Anhang.

Lösungen.

Zubereitung von Lösungen.

Titerflüssigkeiten:

- Arsenige Säure (As_2O_3)
 pro anal. 4 g Natriumkarbonat in heißem Wasser lösen, in die heiße Lösung 2 g arsenige Säure eintragen und auf 2 l verdünnen.
- Jod für Arsen (J) DAB 6 . 12,6920 g Jod und die doppelte Menge Jodkali.
- Jod für Schwefel (J) DAB 6 7,93 g Jodum resublimatum und die doppelte Menge Jodkali in Wasser lösen und auf 1000 ccm auffüllen.
- Kaliumbromat (KBrO_3)
 pro anal. 2,7852 g in 1000 ccm Wasser.
- Kaliumpermanganat
 (KMnO_4) pro anal. . . . 32 g auf 10 l ausgekochtes Wasser (ca. 1/10 n).
- Natronlauge für Phosphor
 DAB 6 500 ccm 1/1 n und 2200 ccm Wasser mischen oder 250 ccm 2/1 n auf 2700 ccm mit Wasser auffüllen.

- Natriumthiosulfat ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)
 pro anal. 15,1224 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ lösen und auf
 1000 ccm ausgekochtes Wasser ver-
 dünnen.
- Schwefelsäure für Phosphor
 DAB 6 (H_2SO_4) 500 ccm 1/1 n und 2200 ccm Wasser
 mischen oder 250 ccm 2/1 n auf
 2700 ccm mit Wasser auffüllen.

Diverse Lösungen:

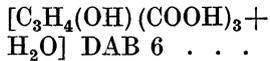
- Ammonkarbonat
 $[(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3]$ pro anal. . 200 g auf 1000 ccm Wasser.
- Ammoniakalisches Ammon-
 zitrat 1100 g Zitronensäure werden in
 Wasser gelöst, dazu kommen
 4380 ccm Ammoniak (0,91), dann
 wird auf 10 l aufgefüllt.
- Ammonchlorid (NH_4Cl)
 pro anal. 300 g auf 1000 ccm Wasser.
- Ammonnitrat (NH_4NO_3)
 reinst 1000 g auf 1000 ccm heißes Wasser.
- Ammonoxalat $[(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4]$
 pro anal. 42 g auf 1000 ccm heißes Wasser.
- Ammonpersulfat
 $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ pro anal. . 100 g auf 1000 ccm kaltes Wasser.
- Ammonrhodanid $[\text{NH}_4\text{CNS}]$
 pro anal. 100 g auf 1000 ccm heißes Wasser.
- Ammonsulfat (NH_4SO_4)
 pro anal. 300 g auf 1000 ccm heißes Wasser.
- Ammonsulfid $[(\text{NH}_4)_2\text{S}]$. . In 10⁰/₀iges Ammoniak 1 Stunde
 Schwefelwasserstoff einleiten, dann
 mit derselben Menge Ammoniak
 verdünnen.
- Bariumchlorid
 (BaCl_2) DAB 6 100 g in 1000 ccm heißem Wasser.
- Dimethylglyoxim purum . 10 g lösen in 1000 ccm filtriertem
 Brennspritus. (Mit 10 ccm dieser

$$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{C} = \text{N} - \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} = \text{N} - \text{OH} \end{array}$$
 Lösung können 0,0250 g Nickel ge-
 fällt werden.)
- Diphenylamin $[(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{NH}]$. 1 g auf 100 ccm Schwefelsäure 1,84.

- Eisenzitratlösung. 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 25⁰/₁₀iges 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.
- Ferrosulfat (FeSO₄) krist. . . 50 g FeSO₄ auf 900 ccm Wasser und 100 ccm Schwefelsäure 1,84.
- Hydroxylamminchlorhydrat 100 g (NH₂OH HCl) in 1000 ccm Wasser.
- Kadmiumacetat
[Cd (C₂H₃O₂)₂] 100 g Kadmiumacetat und 300 g Eisessig in 8700 ccm Wasser lösen. Dieser Lösung werden 100 g Ammonacetat und 1000 ccm Wasser zugegeben.
- Kaliumhydroxyd (KOH) rein 360 g in 1000 ccm Wasser.
- Kaliumoxalat
(K₂C₂O₄) DAB 6 250 g in 1000 ccm heißem Wasser.
- Kaliumpermanganat
(KMnO₄) 40 g in 1000 ccm heißem Wasser.
- Kupfersulfat
(CuSO₄) DAB 6 120 g auf 880 ccm Wasser, da hinzu 120 ccm Schwefelsäure 1,84.
- Mangansulfat (MnSO₄) . . . 67 g MnSO₄ in 1000 ccm Wasser lösen. Da hinzu 130 ccm Schwefelsäure 1,84 und 335 cm 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 DAB 6 1 g auf 1000 ccm Wasser.
- Molybdänlösung I. a) 500 g Molybdänsäure in einem Gemisch von 1000 ccm Wasser und 1000 ccm Ammoniak 0,9 unter Erwärmen lösen. Nach vollständigem Erkalten in Lösung b) 6000 ccm Wasser und 2000 ccm HNO₃ gießen.

- Molybdänlösung II. a) 750 g Ammonmolybdat in 4 l Wasser lösen.
 b) 3,5 l Wasser und 2,5 l Salpetersäure 1,4 mischen. Nachdem die Lösung erkaltet ist, wird unter Umschütteln Lösung a in Lösung b hineinfltriert. Vor dem Gebrauch ist es gut, wenn die Lösung noch einige Tage im Dunkeln stehen kann.
- Natriumhydroxyd (NaOH)
 rein 360 g in 1000 ccm Wasser.
- Natriumphosphat
 (Na_2HPO_4) DAB 6 100 g in 1000 ccm Wasser.
- Natriumsulfid (Na_2S) rein . Kaltgesättigte Lösung.
- Nitroso- β -naphtol
 [$\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{NO})\text{OH}$] 2 g in 100 ccm Alkohol bzw. 100 ccm Eisessig.
- Phenolphthalein
 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$) $_2\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})$
 DAB 6 1 g in 50 ccm reinem Alkohol lösen und mit 50 ccm Wasser verdünnen.
- Quecksilberchlorid
 (Hg Cl_2) DAB 6 40 g in 1000 ccm heißem Wasser.
- Silbernitrat (AgNO_3) DAB 6 1/10 n = 17 g auf 1 l Wasser, 1/100 normal = 1,7 g auf 1 l Wasser.
- 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 weiter gekocht und nach teilweisem Abkühlen mit 2,5 g Salizylsäure versetzt, die durch Rühren gelöst wird.
- Weinsäure
 [$\text{C}_2\text{H}_2(\text{CH})_2(\text{COOH})_2$]
 reinst 500 g Weinsäure auf 1000 ccm Wasser.
- Zinnchlorür
 (SnCl_2) pro anal 15 g Zinnchlorür in 40 ccm Salzsäure 1,19 und 20 ccm Wasser lösen und nachdem 150 ccm Salzsäure 1,12 und 250 ccm Wasser zugeben.

Zitronensäure



. 100 g Zitronensäure werden in 100 ccm Wasser gelöst. Um die Lösung haltbar zu machen, fügt man 5 g Salizylsäure hinzu. Für die Bestimmung nimmt man von dieser Lösung 1 Volumen und verdünnt auf 4 Volumen. Die so erhaltene Lösung ist 2⁰/₁₀ig.

Säuren:

Salpetersäure 1,2 chem. rein

(HNO_3) 1000 ccm Salpetersäure 1,4 und 1160 ccm Wasser.

Salzsäure 1,12 chem. rein

(HCl) 1000 ccm Salzsäure 1,19 und 1000 ccm Wasser.

Schwefelsäure 1,4 chem. rein

(H_2SO_4) 1000 ccm Schwefelsäure und 1000 ccm Wasser.

Phosphorsäure 1,3 chem. rein

(H_3PO_4) 1000 ccm Phosphorsäure 1,7 und 1500 ccm Wasser.

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN

Ausführung potentiometrischer Analysen nebst vollständigen Analysenvorschriften für technische Produkte. Von Dr. **Werner Hiltner** (Breslau). Mit 16 Textabbildungen. VII, 141 Seiten. 1935. RM 6.60

Die Praxis des Eisenhüttenchemikers. Anleitung zur chemischen Untersuchung des Eisens und der Eisenerze. Von Prof. Dr. **Carl Krug** (Berlin). Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 29 Textabbildungen. VIII, 200 Seiten. 1923. RM 5.40; geb. RM 6.30

Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl. Hand- und Hilfsbuch für Eisenhütten-Laboratorien. Von Prof. Dipl.-Ing. **O. Bauer** und Prof. Dipl.-Ing. **E. Deiß**. Zweite, vermehrte und verbesserte Auflage. Mit 176 Abbildungen und 140 Tabellen im Text. VIII, 304 Seiten. 1922. Geb. RM 10.80

Leitfaden für Gießereilaboratorien. Von Geh. Bergrat Prof. Dr.-Ing. e. h. **Bernhard Osann** (Clausthal). Dritte, durchgesehene Auflage. Mit 12 Abbildungen im Text. VI, 64 Seiten. 1928. RM 2.97

Vita-Massenez, Chemische Untersuchungsmethoden für Eisenhütten und Nebenbetriebe. Eine Sammlung praktisch erprobter Arbeitsverfahren. Zweite, neubearbeitete Auflage von Ing.-Chemiker **Albert Vita** (Friedenshütte). Mit 34 Textabbildungen. X, 197 Seiten. 1922. Geb. RM 5.76

Einführung in die physikalische Chemie der Eisenhüttenprozesse. Von Dr.-Ing. **Hermann Schenck** (Essen).

Erster Band: Die chemisch-metallurgischen Reaktionen und ihre Gesetze. Mit 162 Textabbildungen und einer Tafel. XI, 306 Seiten. 1932. Geb. RM 28.50

Zweiter Band: Die Stahlerzeugung. Mit 148 Textabbildungen und 4 Tafeln. VIII, 274 Seiten. 1934. Geb. RM 28.50

Physikalische Chemie der metallurgischen Reaktionen. Ein Leitfaden der theoretischen Hüttenkunde von Prof. Dr. phil. **Franz Sauerwald** (Breslau). Mit 76 Textabbildungen. X, 142 Seiten. 1930. RM 12.15; geb. RM 13.50

Die Formstoffe der Eisen- und Stahlgießerei. Ihr Wesen, ihre Prüfung und Aufbereitung. Von **Carl Irresberger**. Mit 241 Textabbildungen. V, 245 Seiten. 1920. RM 9.—

Grundlagen der Koks-Chemie. Von **Oskar Simmersbach**. Dritte, völlig neubearbeitete Auflage. Von Dr. phil. **G. Schneider**, techn. Chemiker (Dortmund). Mit 74 Textabbildungen. VI, 366 Seiten. 1930. Geb. RM 26.10

Die Chemie der Kohle. Von Dr. phil. **Walter Fuchs**. Mit 5 Textabbildungen. VIII, 510 Seiten. 1931. Geb. RM 45.—

ZU BEZIEHEN DURCH JEDE BUCHHANDLUNG

VERLAG VON JULIUS SPRINGER IN BERLIN

Metallurgische Berechnungen. Praktische Anwendung thermochemischer Rechenweise für Zwecke der Feuerungskunde, der Metallurgie des Eisens und anderer Metalle. Von Prof. **Jos. W. Richards** (Lehigh-Universität, South-Bethlehem, Pa.). Autorisierte Übersetzung nach der zweiten Auflage von Prof. Dr. **B. Neumann** (Darmstadt) und Dr.-Ing. **P. Brodal** (Christiania). XV, 599 Seiten. 1913. Unveränderter Neudruck 1925. Geb. RM 21.60

C. J. Smithells, Beimengungen und Verunreinigungen in Metallen. Ihr Einfluß auf Gefüge und Eigenschaften. Erweiterte deutsche Bearbeitung von Dr.-Ing. **W. Hessenbruch** (Hanau). Mit 248 Textabbildungen. VII, 246 Seiten. 1931. Geb. RM 29.—

Lehrbuch der Metallkunde, des Eisens und der Nichteisenmetalle. Von Prof. Dr. phil. **Franz Sauerwald** (Breslau). Mit 399 Textabbildungen. XVI, 462 Seiten. 1929. Geb. RM 26.10

Die ferromagnetischen Legierungen und ihre gewerbliche Verwendung. Von Dipl.-Ing. **W. S. Messkin** (Leningrad). Umgearbeitet und erweitert von Reg.-Rat Dr. phil. **A. Kußmann** (Berlin). Mit 292 Textabbildungen. VIII, 418 Seiten. 1932. Geb. RM 44.50

Der Aufbau der Zweistofflegierungen. Eine kritische Zusammenfassung. Von Dr. phil. habil. **M. Hansen** (Düren). Mit 456 Textabbildungen. XV, 1100 Seiten. 1936. Geb. RM 87.—

Die Theorie der Eisen-Kohlenstoff-Legierungen. Studien über das Erstarrungs- und Umwandlungsschaubild nebst einem Anhang: Kaltrecken und Glühen nach dem Kaltrecken. Von **E. Heyn**. Herausgegeben von Prof. Dipl.-Ing. **E. Wetzel**. Mit 103 Textabbildungen und 16 Tafeln. VIII, 185 Seiten. 1924. Geb. RM 10.80

Metallographie der technischen Kupferlegierungen. Von Dipl.-Ing. **A. Schimmel**. Mit 199 Abbildungen im Text, 1 mehrfarbigen Tafel und 5 Diagrammtafeln. VI, 134 Seiten und 4 Seiten Anhang. 1930. RM 17.10; geb. RM 18.45

E. Preuß, Die praktische Nutzenanwendung der Prüfung des Eisens durch Atzverfahren und mit Hilfe des Mikroskopes. Für Ingenieure, insbesondere Betriebsbeamte. Dritte, vermehrte und verbesserte Auflage. Bearbeitet von Prof. Dr. **G. Berndt** (Dresden) und Prof. Dr.-Ing. **M. v. Schwarz** (München). Mit 204 Figuren im Text und auf einer Tafel. VIII, 198 Seiten. 1927. RM 7.02; geb. RM 8.28

Die Edelmstähle. Von Dr.-Ing. **Franz Rapatz** (Düsseldorf-Oberkassel). Zweite, gänzlich umgearbeitete Auflage. Mit 163 Abbildungen und 112 Zahlentafeln. VIII, 386 Seiten. 1934. Geb. RM 22.80

Einführung in die Sonderstahlkunde. Von Dr.-Ing. **Ed. Houdremont**, Betriebsdirektor der Fried. Krupp A.-G. (Essen). Mit 577 Textabbildungen und 138 Zahlentafeln. XII, 566 Seiten. 1935. Geb. RM 52.50

ZU BEZIEHEN DURCH JEDE BUCHHANDLUNG