

Leitfaden für
Giessereilaboratorien
von
B. Osann

Leitfaden für Gießereilaboratorien

Von

Bernhard Osann

Professor an der Königl. Bergakademie in Clausthal

Mit 9 Abbildungen im Text



Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

1915

ISBN 978-3-662-23340-5 ISBN 978-3-662-25387-8 (eBook)
DOI 10.1007/978-3-662-25387-8

Copyright 1915 by Springer-Verlag Berlin Heidelberg
Ursprünglich erschienen bei Julius Springer, Berlin 1915
Alle Rechte, insbesondere das der Übersetzung
in fremde Sprachen, vorbehalten.

Vorwort.

Das Buch ist für die Praxis, für das Selbststudium und für den Gebrauch an einschlägigen Hochschulen, Hüttenschulen und Maschinenbauschulen geschrieben, um der Ausbildung und Heranbildung von Gießereifachleuten zu dienen.

Am besten wird es durch seine Entstehungsgeschichte gekennzeichnet: Der Verfasser hält seit 5 Jahren Ferienkurse für Gießereifachleute ab. Es handelt sich meist um Herren, die noch niemals in einem Laboratorium gearbeitet haben und nunmehr die für das Gießereiwesen wichtigsten Bestimmungen in 2 Wochen ausführen sollen. Der Erfolg hat bei allen Kursen bestätigt, daß dies tatsächlich möglich ist; es mußte nur eine straffe Organisation gehandhabt, eine Einteilung in Gruppen vorgenommen und jedem einzelnen Teilnehmer eine gemeinverständlich geschriebene Anweisung eingehändigt werden.

Die letztere war unbedingt notwendig, sonst würde eine unbeschreibliche Verwirrung geherrscht haben; andererseits versagten hier alle im Buchhandel befindlichen Lehrbücher; mögen sie sich auch sonst gut bewähren. Nach jedem Kursus wurden auf Grund der gesammelten Erfahrungen und Notizen Änderungen getroffen, und so ist dieses Buch entstanden. Man wird nunmehr verstehen, warum nicht mehr Bestimmungen aufgenommen sind. Es sollte nur der Bedarf einer Eisengießerei berücksichtigt und auch die Voraussetzung gestellt werden, daß schwierigere Untersuchungen in größeren Laboratorien außerhalb der Gießerei ausgeführt werden.

Der erste Teil des Buches gibt etwa ebenso wie ein Kochbuch die Handgriffe der Reihe nach an, ohne Nennung des Zwecks und der chemischen Vorgänge. In einem zweiten Teile wird das Wesen der Verfahren kurz und allgemeinverständlich erläutert, und in einem dritten Teil sind einige allgemeine Anweisungen über Filtrieren, Auswaschen usw. gegeben. Diese Anordnung hat sich

bewährt; gerade auch der zweite Teil wurde von vielen Teilnehmern mit Interesse gelesen, was die zahlreichen Fragen bewies.

Möge dies Buch dazu beitragen, im Gießereibetriebe das Interesse und Verständnis für chemisch-metallurgische Vorgänge zu wecken und zu verstärken. Der Verfasser hat gerade bei den Ferienkursen bemerkt, daß dies erst entsteht, wenn die Eisenbegleiter wägbare und meßbare Erscheinungen sind. Möge auch dies Buch den Glauben zerstören, daß es für einen Maschineningenieur oder auch einen Mann der reinen Praxis zu schwierig sei, sich in das Gattieren und den Roheiseneinkauf auf chemischer Grundlage hineinzudenken und ein kleines Laboratorium selbst einzurichten und zu betreiben. Wenn auch nur Silicium und Schwefel laufend bestimmt wird, so ist schon viel gewonnen.

Daß nicht alle Gerätschaften, deren Wirksamkeit bei einem einstündigen Aufenthalt in einem Laboratorium klar wird, hier erläutert sind, wird man wohl ohne weiteres verstehen. An der Hand dieses Büchleins ist jede Handlung chemischer Apparate in der Lage, eine Zusammenstellung und einen Kostenanschlag anzufertigen und eine Laboratoriumsausrüstung zu liefern.

Die Rezepte der Lösungen sind in Anmerkungen angegeben, sie stammen fast ausschließlich aus den Leitfäden von Ledebur¹⁾ und Wencélius²⁾, auf die hier auch empfehlend hingewiesen werden soll.

Clausthal, im Februar 1915.

B. Osann.

¹⁾ Ledebur, Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien. Braunschweig, Vieweg & Sohn.

²⁾ Wencélius, Analytische Methoden für Thomashüttenlaboratorien. Berlin, Julius Springer.

Inhaltsverzeichnis.

	Seite
I. Beschreibung der einzelnen Verfahren	
1. Titerstellung mit Blumendraht	1
2. „ „ Natriumoxalat	3
3. Siliciumbestimmung im grauen Roheisen	3
4. „ „ weißen „	5
5. „ durch Aufschließen mit Alkalikarbonat	5
6. „ „ „ „ Flußsäure	6
7. „ „ im Ferrosilicium	7
8. Manganbestimmung	7
9. Phosphorbestimmung auf maÑanalytischem Wege	9
10. „ auf gewichtsanalytischem Wege	12
11. Schwefelbestimmung im Eisen	13
12. Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs	15
13. Graphitbestimmung	17
14. Feuchtigkeitsbestimmung im Koks	18
15. Aschenbestimmung im Koks	19
16. Schwefelbestimmung im Koks	19
II. Die chemischen Vorgänge bei den einzelnen Bestimmungen	
1. Titerstellung mit Blumendraht (MaÑanalyse)	21
2. Bestimmung des Titers mit Natriumoxalat	23
3—7. Siliciumbestimmung	23
8. Manganbestimmung	24
9. u. 10. Phosphorbestimmung	25
11. Schwefelbestimmung im Eisen	27
12. u. 13. Gesamtkohlenstoff- und Graphitbestimmung im Eisen	28
14. u. 15. Feuchtigkeits- und Aschenbestimmung im Koks	29
16. Schwefelbestimmung im Koks	29
III. Anweisungen für die einzelnen chemischen Operationen	31

I. Beschreibung der einzelnen Verfahren.

1. Titerstellung mit Blumendraht¹⁾.

Man zieht 4 Drähte aus dem Bündel, um etwa $\frac{1}{2}$ g zu haben, faltet sie zusammen und legt das Bündel 15 Minuten in ein Becherglas mit Äther²⁾, um das Fett zu entfernen, hebt es mit einer Pinzette heraus, schüttelt den anhaftenden Äther ab und trocknet im Exsikkator 25 Minuten. Den gebrauchten Äther gießt man als „Spüläther“ in eine kenntlich gemachte Flasche, um ihn später zum gleichen Zwecke zu benutzen. Der gewogene Blumendraht wird in einen Meßkolben von 500 ccm gebracht und 25 ccm Salzsäure (1,124) eingeführt. Nach dem Lösen auf dem Sandbade wird oxydiert. Man fügt aus einem kleinen Meßgläschen, noch besser aus einem Tropffläschchen Salpetersäure (1,4) tropfenweise in die ständig kochende Lösung ein und beobachtet ein Trübwerden, bis dann plötzlich ein starkes Aufschäumen eintritt. Ein weiterer Tropfen Salpetersäure bewirkt dann kein Aufschäumen der nunmehr klar gewordenen Lösung. Dieser Farbumschlag und das Aufhören des Aufschäumens kennzeichnet das Ende des Vorgangs. Man fügt 200 ccm Wasser hinzu und kocht bis zum Verschwinden der gelben Dämpfe. Ein Stück zur Hälfte angefeuchteten Jodkaliumstärkepapiers (am besten fertig bezogen) darf nicht mehr an der Übergangsstelle blau werden, wenn man es über die Kolbenmündung hält.

Nach dem Erkalten auf Zimmertemperatur füllt man bis zur Marke auf, schüttelt um und entnimmt mit der Pipette 50 ccm, die man in einen kleinen Erlenmeyerkolben von etwa 15 cm Höhe

¹⁾ Bezugsquelle: C. Gerhardt in Bonn. Es ist ein weicher Draht mit 99,91% Fe. Er wird in Ringen geliefert, die man an einer Stelle durchschneidet.

²⁾ Alle Arbeiten mit Äther müssen außerhalb der Nachbarschaft einer Flamme erfolgen. Der Äther muß frei von Wasser sein. Man muß ganz trockene Gefäße anwenden.

fließen läßt. Man setzt 15 ccm Salzsäure (1,124) hinzu, erhitzt bis zum eben beginnenden Sieden, zieht dann die Flamme fort

und reduziert mit Zinnchlorürlösung¹⁾, die man tropfenweise einträgt, bis die Lösung vollständig farblos wird. Ein größerer Überschuß ist zu vermeiden. Man gibt 5 ccm Quecksilberchloridlösung²⁾ hinzu, schüttelt gut um und läßt erkalten, indem man den Kolben in ein Becherglas mit kaltem Wasser stellt.

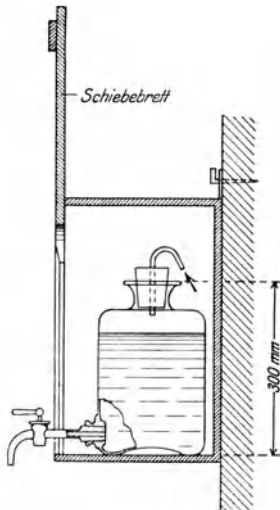


Abb. 1.

Tubusflasche zum Aufbewahren von Chamäleon- und Molybdänlösung, in einem Holzkasten.

Ist richtig gearbeitet, so ist die Lösung ein ganz klein wenig weißlich trübe. Es ist dann ein kleiner Überschuß Zinnchlorür vorhanden, der einen Niederschlag erzeugt hat.

Die Lösung gießt man in eine große Schale, verdünnt mit 1 Liter Wasser und fügt noch 20 ccm Mangansulfatlösung³⁾ hinzu. Nun titriert man mit Chamäleonlösung⁴⁾, d. h. man läßt eine Lösung von Kaliumpermanganat (übermangansaures Kali) aus einer Bürette bis zur Rosafärbung einfließen.

¹⁾ Zinnchlorürlösung. Man schmilzt metall. Zinn (granuliert, purum) in einer alten kleinen Porzellanschale und entfernt diese alsdann von der Flamme, um das geschmolzene Zinn mit einem Glasstabe zu zerreiben. Die dabei erzielten mohnkorngroßen Körner schüttet man in einen Erlenmeyerkolben und wiederholt das Verfahren mehrmals. Man löst alsdann unter Erwärmen mit Salzsäure (1,124). Hat die Gasentwicklung aufgehört, so gießt man die gesättigte Lösung ab und verdünnt sie mit der dreifachen Menge Salzsäure (1,124) und der sechsfachen Menge Wasser. Diese Lösung wird in Berührung mit der Luft im Laufe der Zeit zersetzt. Entweder muß man sie unter Kohlensäure aufbewahren oder darf nur kleinere Mengen Lösung bereiten (etwa 20 g Zinn), die man in gut verstopfelter Flasche aufbewahrt. Das letztere ist mehr zu empfehlen. Beim Lösen muß am Schluß noch metallisches Zinn vorhanden sein.

²⁾ Quecksilberchloridlösung = Sublimatlösung (giftig). 5 g Quecksilberchlorid in 1 Liter Wasser. Filtrieren. Beim Abwägen nehme man ein Uhrglas und einen Glaslöffel.

³⁾ Mangansulfatlösung: 200 g Mangansulfat in 400 ccm kochendem Wasser lösen. Nach dem Lösen filtrieren und eine Mischung von 200 ccm Wasser, 400 ccm gew. Schwefelsäure und 200 ccm Phosphorsäurelösung (spez. Gew. 1,7) zusetzen.

⁴⁾ Chamäleonlösung zum Titrieren. Man löst 25 g des käuflichen,

Titerberechnung.

Einwage: z. B. 0,521 g Blumendraht, im Meßkolben aufgefüllt auf 500 ccm, hiervon 50 ccm abpipettiert. Zum Titrieren sollen 8,2 ccm Chamäleonlösung verbraucht sein. Der Blumendraht hat 99,91% reines Eisen, daher:

Menge des gelösten Eisens: $0,521 \cdot 0,9991 = 0,5205$ g.

Hiervon benutzt $\frac{50}{500} = \frac{1}{10}$, also 0,05205 g Fe.

Es ist dann der Titer auf Eisen $= \frac{0,05205}{8,2} = 0,006348$; d. h. 1 ccm der Chamäleonlösung entspricht 0,006348 g Eisen.

2. Titerstellung mit Natriumoxalat.

0,25 g Natriumoxalat¹⁾ werden in einem Becherglase von etwa 15 cm Höhe, in 25 ccm gewöhnlicher Schwefelsäure gelöst und 250 ccm Wasser zugefügt. Die Lösung wird auf 70—80° erwärmt (man kann bei dieser Temperatur das Becherglas gerade noch anfassen) und mit Chamäleonlösung titriert, bis Rosafärbung eintritt. Werte, die genau die der obigen Titerstellung wiedergeben, wird man nicht erwarten können. Die Titerstellung mit Blumendraht ist zuverlässiger. Aber man kann mit Oxalsäure leicht feststellen, ob sich der Titer im Laufe der Zeit geändert hat.

Titerberechnung.

1 g Natriumoxalat entspricht 0,8337 g Eisen. Hat man 0,25 g Natriumoxalat eingewogen und 30 ccm Chamäleonlösung verbraucht, so lautet der Titer auf Eisen $\frac{0,25 \times 0,8337}{30} = 0,006948$, d. h. 1 ccm Chamäleonlösung entspricht 0,006948 g Eisen.

3. Siliciumbestimmung im grauen Roheisen

(im wesentlichen nach Wencélius).

Man löst unter dem Abzuge 2 g in einer Kasserolle (d. i. eine Porzellanschale mit Henkel), auf dem Sandbade, und läßt

staubfrei aufzubewahrenden Kaliumpermanganats (übermangansaures Kali) in 5 Liter Wasser. Man muß häufig umschütteln und genügende Zeit (etwa 3 Tage) zum Lösen geben. Filtrieren. Das Aufbewahren geschieht in dunklen Flaschen mit unten angesetztem Ausflußhahn (Tubus am Boden), die man am besten in einen Holzkasten, gegen Licht geschützt (Abb. 1), stellt.

¹⁾ Unter „purissimum“ nach Sörensen für Analyse anzufordern und die Flasche ständig im Exsikkator aufbewahren.

während der ganzen Operation ein Uhrglas aufliegen. Es geschieht dies in folgender Weise: Zunächst fügt man zu dem Probegut 20 ccm kochendes Wasser, in dem man 1 g oder 3 Patronen zu je 0,3 g Kaliumchlorat gelöst hat, und gibt dann vorsichtig durch die Schnauze der Schale 30 ccm Salzsäure (1,19). Nach dem Lösen und Eindampfen zur Trockne, was vollendet ist, sobald der letzte am Uhrglase hängende Tropfen verschwunden ist, läßt man etwas abkühlen, nimmt das Uhrglas ab und legt es zur Seite. Darauf befeuchtet man den Rückstand mit 15 ccm Salzsäure (1,19), die man am Rande ringsum einführt, und läßt diese 3 Minuten bei aufgelegtem Uhrglase und Wiedererhitzen einwirken. Dann spült man das Uhrglas ab und gibt 80 ccm kochendes Wasser in die Schale.

Nach etwa 5 Minuten Erwärmen kann man filtrieren. Man entfernt die letzten an der Schalenwand haftenden Reste durch Reiben mit einer Gummifahne und filtriert durch ein Filter von 11 cm Ø (Schwarzband)¹⁾, wäscht 5 mal mit heißem Wasser aus, dem man Salzsäure (1,124) zugesetzt hat (auf eine kleine Spritzflasche etwa 25 ccm Salzsäure), dann nochmals etwa 5—10 mal mit heißem Wasser. Rhodankaliumlösung²⁾ darf keine Rotfärbung der abfließenden Flüssigkeit ergeben. Man bringt dann das Filter feucht mit der Spitze nach oben, in einen Porzellantiegel oder Platintiegel, wischt den Trichterrand mit einem kleinen Stück Filtrierpapier aus, legt dies zum Filter und trocknet zunächst auf dem Asbestteller oder mit kleiner Flamme über dem Drahtnetz, bis das Filter zu rauchen beginnt; alsdann schiebt man den Tiegel in die Muffel und verascht das Filter (bei heißer Muffel meist 20 Minuten, bei sehr viel Graphit dauert es allerdings länger). Einen Platintiegel kann man ohne vorhergehendes Trocknen in die Muffel bringen. Der Tiegel wird noch warm in den Exsikkator gesetzt und nach Abkühlung auf Zimmertemperatur gewogen. Man kann das Veraschen auch auf der freien Flamme vornehmen. Es dauert nur länger. Das Wägen des leeren Tiegels kann hier ohne Bedenken nach dem Entfernen des Tiegelinhalts geschehen.

Diese Bestimmung hat den Vorzug in sehr kurzer Zeit genügend zuverlässige Werte zu liefern. Dasselbe gilt für 4.

¹⁾ Bezugsquelle: Schleicher & Schüll, Düren. Schwarzbandfilter werden für gewöhnliche Zwecke angewendet, Weißbandfilter nur da, wo ein Durchgehen des Niederschlages zu befürchten ist.

²⁾ Rhodankaliumlösung. 2,5 g auf 0,25 Liter Wasser.

Berechnung. 1 g Kieselsäure enthält 0,47 g Silicium. Bei 2 g Einwage und 3. B. 0,0418 g Kieselsäure ergeben sich $\frac{0,0418}{2} \times 0,47 \times 100 = 0,98\%$ Si.

Über Verwendung des Filtrats zur Phosphorbestimmung siehe S. 26.

4. Siliciumbestimmung im weißen Roheisen, nach Rubricius.

Man löst 2—4 g auf dem Sandbade in einer Kasserolle mit 70 ccm Salpeter-Schwefelsäure¹⁾ auf, indem man bei aufgedecktem Uhrglase die Säure vorsichtig einfließen läßt (unter dem Abzuge). Man dampft in derselben Weise wie beim grauen Roheisen auf dem Sandbade ein, aber nur soweit, bis sich deutliche weiße Dämpfe (Schwefelsäure) zeigen, nimmt den Rückstand in derselben Weise wie oben auf, nur verwendet man 150 ccm statt 80 ccm kochendes Wasser. Im übrigen verfährt man wie bei 3.

5. Siliciumbestimmung durch Aufschließen mit Alkalikarbonat.

Diese erfordert ungefähr die vierfache Zeit, ist aber genauer, so daß ihr in strittigen Fällen der Vorzug gegeben werden muß. Man verfährt ebenso wie bei den Verfahren 3. und 4. bis einschließlich zum Veraschen des Filters und Glühen des Niederschlags. Dies muß in diesem Falle in einem Platintiegel geschehen. Es braucht aber in Hinblick auf den hernach eingesetzten Salpeter (Oxydationsmittel) nicht aller Graphit verbrannt zu sein. Zu dem Tiegelinhalt fügt man 4 g Natrium-Kaliumkarbonat²⁾ und 1 oder 2 Stückchen Salpeter.

Es wird mit dem Platinspatel umgerührt und alsdann der Tiegel mit Deckel in die kalte Muffel mit Hilfe der Tiegelzange eingesetzt. (Bei einer heißen Muffel entweicht die Kohlensäure zu stürmisch und bedingt Verluste.) Nach dem Heißwerden der Muffel dauert das Aufschließen 20—30 Minuten. Es muß der Tiegelinhalt vollständig geschmolzen sein, und die dünnflüssige Schmelze darf keine Gasentwicklung zeigen. Der Tiegel wird noch warm in eine zur Hälfte mit heißem Wasser gefüllte Kasserolle

¹⁾ Salpeter-Schwefelsäure zur Si-Bestimmung. 3,2 Liter Salpetersäure (spez. Gew. 1,12), 1,6 Liter gewöhnl. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,1).

²⁾ Unter diesem Namen käuflich.

unter Auflegen eines Uhrglases gebracht und Salzsäure (1,124) so lange eingeführt, bis das Aufschäumen aufhört. Blaues Lackmuspapier muß sich röten. Man spült das Uhrglas ab, nimmt Tiegel und Deckel heraus, spült sie ab und dampft bis zur vollständigen Staubtrockne ein. Zuerst kann dies bei offener Schale geschehen, gegen Schluß muß aber ein Uhrglas aufliegen. Es muß dann die Temperatur gesteigert und das Erhitzen noch 15 Minuten an einer heißen Stelle des Sandbades oder über dem Drahtnetz fortgesetzt werden. Alsdann befeuchtet man die Kruste mit Wasser, dann mit Salzsäure (1,19) (6 cm für 1 g), füllt bis zur Hälfte mit kochendem Wasser auf und filtriert unter Auswaschen mit heißem Wasser, bis Silbernitrat¹⁾ keine nennenswerte Färbung ergibt. Das Filter legt man in einen Platin- oder Porzellantiegel, trocknet, verascht, am besten in der Muffel, und wägt in derselben Weise, wie oben beschrieben.

6. Siliciumbestimmung durch Aufschließen mit Flußsäure.

Diese Bestimmung wird zunächst im Sinne von 3 und 4 ausgeführt; nur muß das Einäschern und Wägen in einem Platintiegel geschehen. Man fügt zu dem Niederschlag 1 ccm Schwefelsäure (englische Schwefelsäure 1:1 verdünnt), darauf 2 ccm Flußsäure²⁾, dampft auf dem Wasserbade, soweit wie möglich ein und verjagt die Schwefelsäure über der Flamme oder über dem Drahtnetz. Der Rückstand wird gewogen und sein Gewicht von dem zuvor ermittelten abgezogen. Der Gewichtsunterschied stellt reine Kieselsäure dar.

Flußsäure wird in besonderen Flaschen bezogen, da Glas und Porzellan angegriffen wird. Das Abrauchen muß unter dem Abzuge geschehen, und ein Einatmen vermieden werden. Diese Umstände und die Tatsache, daß man die verunreinigenden Körper als Sulfate und nicht in ihrer ursprünglichen Gestalt wägt, gibt Veranlassung meist dem Verfahren 5 den Vorzug zu geben, obwohl dies viel längere Zeit in Anspruch nimmt.

¹⁾ Silbernitratlösung (1 g in $\frac{1}{10}$ Liter Wasser — es ist teuer) weist Spuren von Cl (Salzsäure) nach.

²⁾ Man probiert die Menge vorher aus, indem man Wasser in den leeren Platintiegel einträgt.

7. Siliciumbestimmung im Ferrosilicium.

Hier stößt man auf die Schwierigkeit des Lösens. Am besten setzt man auf 0,25—0,5 g (je nach dem Si-Gehalt), die 10fache Menge Kalium-Natriumkarbonat und einige Stückchen Salpeter im Platintiegel ein. Man führt dann den Aufschluß und das Eindampfen in der unter 5 beschriebenen Weise aus. Bei diesem Verfahren wird aber der Platintiegel sehr stark angegriffen. Der Verfasser benutzt daher Eschkamischung, wie sie bei der Schwefelbestimmung im Koks verwendet wird (vergl. S. 19 und 29) und führt die Schmelze in folgender Weise aus: Es wird zunächst aus 1—2 g Eschkamischung ein „Nest“ im leeren Tiegel hergestellt. In dieses fügt man das Probegut, das vorher in einem Porzellantiegel innig mit der 10 fachen Menge Eschkamischung vermenget ist. 30 Minuten in der heißen Muffel genügen. Die Schmelze wird genau so behandelt wie bei 5. Das Filtrat benutzt man gegebenenfalls, um Phosphor und Mangan zu bestimmen. Zur Bestimmung des Schwefels führt man die Schmelze in gleicher Weise durch, laugt in Wasser aus und verfährt genau so, wie bei der Schwefelbestimmung im Koks angegeben ist.

8. Manganbestimmung,

nach Volhard-Wolff.

Man löst bei

Gießereirohisen	}	5 g
Bessemerrohisen		
Thomasrohisen		
Stahleisen		2 g
Spiegeleisen		1 g
Ferromangan		0,3 g

in einem 500 ccm-Kolben mit 20 ccm Salzsäure (1,124) für jedes Gramm (bei Spiegeleisen und Ferromangan mehr), bei eingehängtem Trichter, auf dem Sandbade, unter dem Abzuge. Um zu sehen, ob alles gelöst ist, kocht man schnell auf dem Drahtnetz auf und setzt den Kolben auf die Tischplatte. Es muß dann nach einigen Sekunden vollständige Ruhe bestehen.

Ist dies der Fall, fügt man nach Herausnehmen und Abspülen des Trichters, unter beständigem Kochen, vorsichtig tropfenweise Salpetersäure (1,4) zu, um zu oxydieren, und

beobachtet den Farbumschlag, wie beim Oxydieren behufs Titerstellung vergl. S. 1. Alsdann fügt man 200 ccm Wasser zu und kocht, bis alle gelben Dämpfe verschwunden sind, und angefeuchtetes Jodkaliumstärkepapier keine Reaktion gibt (vergl. S. 1). Alsdann läßt man erkalten und füllt bis zur Marke auf.

Man legt darauf den Kolben in eine leere Kasserolle, damit sich der Graphit absetzt und filtriert in dieser wagerechten Lage die Lösung durch ein trockenes Filter (in einem trockenen Trichter) in ein trockenes Becherglas. Aus diesem pipettiert man nacheinander je 50 ccm ab und entleert die Pipette in etwa 4 Erlenmeyerkolben von 30 ccm Höhe, die man der Reihe nach behandelt. Man fügt 600 ccm Wasser ein und bringt den Kolbeninhalt auf heißer Flamme zum kräftigen Sieden¹⁾. Alsdann erfolgt gleich das Abstumpfen der Säure mit aufgeschlämmtem Zinkoxyd, das einiger Übung bedarf.

Zunächst schlämmt man das Zinkoxyd in einem Erlenmeyerkolben von 20 cm Höhe auf, dessen Rand ringsum angefettet wird. Der Schlamm muß nach dem Absetzen eine Wasserschicht zeigen, die ebenso hoch oder etwas höher als das Zinkoxyd ist. Nunmehr bringt man die kochende Eisenlösung in starke Drehung und gießt im dünnen Strahl Zinkoxydschlamm ein. Man sieht einen Niederschlag entstehen, den man durch Schütteln verteilt. Man muß mit dem Zusatz von Zinkoxyd, unter beständigem Kochen bedächtig vorgehen. Das Gelingen der ganzen Bestimmung hängt davon ab. Hat man richtig verfahren, so ist die Lösung zunächst tief blutrot gefärbt. Ein weiterer geringer Zusatz führt dann eine Trübung herbei und nach dem Schütteln zeigt sich ein flockiger Niederschlag. Auf dem Boden liegt ein rein weißer Fleck, der aus Zinkoxyd besteht. Man schüttelt kräftig (etwa $\frac{3}{4}$ Minuten lang) und kocht noch einmal auf, um das starke Sieden noch etwas fortzusetzen. Es müssen die zuerst in der Mitte aufsteigenden Blasen sich bis zur Peripherie verteilt haben. Alsdann legt man den Kolben in einen Korb oder einen sogenannten Babotrichter aus Blech (vergl. Abb. 2), um den Niederschlag zu beobachten und fügt, wenn er normal ist, aus der Bürette Chamäleonlösung zu, um zunächst eine Vorprobe zu machen. Man läßt je 2 ccm einlaufen und schüttelt nach jedesmaligem

¹⁾ Am besten erwärmt man die mit 600 ccm Wasser gefüllten Kolben auf dem Sandbade und fügt die Eisenlösung zu, nachdem man den Kolben auf das Drahtnetz gebracht hat. Auf diese Weise kann man sehr schnell arbeiten.

Einlauf tüchtig (etwa $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Minute). Auf dieses Schütteln kommt viel an. Wird es nicht gehörig ausgeübt, so entzieht sich ein Teil der Lösung, die in dem Niederschlag eingeschlossen ist, der Reaktion. Nach jedesmaligem Schütteln legt man den Kolben in den Blechtrichter und läßt absitzen. Eine schwache Rosa-färbung der über dem Niederschlag stehenden Flüssigkeit, die zuvor möglichst wasserklar sein soll, zeigt das Ende an. Vielfach hat man etwas zu viel Zinkoxyd gegeben und hat dann keine wasserklare, sondern eine etwas milchig gefärbte Flüssigkeit. Dies ist nicht normal, aber die Abweichung ist bei nicht zu großem Überschusse erträglich. Man muß dann etwas länger schütteln. Die Fertigprobe benutzt die Angabe der Vorprobe, um das Ergebnis genau zu treffen.

Ein längeres Kochen der Lösung vor dem Zusatz des Zinkoxyds ist zu vermeiden, weil sich Eisensalze ausscheiden. Mehr als 3 Titrationen mit einer Lösung vorzunehmen, ist nicht ratsam, da sie anderenfalls zu kalt wird.

Berechnung. Man gewinnt den Titer auf Mangan durch Multiplikation des Eisentiters mit 0,2952. Ist der letztere z. B. = 0,00635 g, so hat man bei 2 g Einwage, einer Teilung $= \frac{50 \text{ ccm}}{500 \text{ ccm}} = \frac{1}{10}$ und bei einem Verbrauche von 1,3 ccm Chamaëonlösung: $\frac{0,00635 \times 1,3 \times 0,2952 \times 100}{0,2} = 1,2\%$ Mn.



Abb. 2.

Absetzenlassen des Eisenniederschlags bei der Manganbestimmung.

9. Phosphorbestimmung auf maßanalytischem Wege

(im wesentlichen nach Pittsburgh)¹⁾.

Man löst von

Hämatitroheisen und anderen phosphorarmen	
Roheisengattungen	5 g
Gießereiroheisen	2 g
Luxemburger Roheisen }	1 g
Thomasroheisen }	

¹⁾ Mitgeteilt in dem im Vorwort genannten Buche von Wencélius.

in einem 500 ccm-Kolben, indem man 16—25 ccm Salpeter-Schwefelsäure¹⁾ für 1 g Roheisen einsetzt. Das Auflösen muß bei eingehängtem Trichter, unter dem Abzuge, und das Einsetzen der Säure in kleinen Portionen in der Kälte geschehen (am besten setzt man dabei den Kolben in eine mit Wasser gefüllte Schale). Man erhitzt dann auf dem (nicht zu heißen) Sandbade. Ruhiges Kochen zeigt das Ende an. Um aber sicher zu sein, spült man den Trichter ab, kocht auf der offenen Flamme auf und setzt den Kolben auf die Tischplatte. Die Gasentwicklung muß nach einiger Zeit vollständig aufhören und die gelben Dämpfe verschwunden sein. Ein zu starkes Verdampfen der Säure ist zu vermeiden, da sonst gallertartige Kieselsäure entsteht und die Filterporen verstopft. Im Notfalle füllt man etwas Wasser nach. Man läßt dann abkühlen, füllt auf und filtriert ebenso wie bei der Manganbestimmung Graphit und Kieselsäure ab. Der Kolben liegt dabei des guten Absetzens wegen in einer Kasserolle. Becherglas, Trichter und Filter müssen dabei trocken sein.

Man entnimmt für jede Phosphorbestimmung je 100 ccm mit der Pipette, die man in ein Becherglas von 15 cm Höhe entleert. Da beim Kochen ein starkes Stoßen eintritt, muß ein so geräumiges Glas gewählt werden.

Man fügt 10 ccm Salpetersäure (1,2) hinzu und erhitzt bei aufgelegtem Uhrglase bis zum Sieden. Sobald das Sieden beginnt, setzt man 5 ccm Chamäleonlösung²⁾ hinzu, läßt 3 Minuten kochen, dann 20 ccm Chlorammoniumlösung³⁾ und kocht die rotbraun und trübe erscheinende Flüssigkeit so lange, bis sie vollständig (genau beachten!) klar wird. Alsdann nimmt man die Flamme fort, läßt ein wenig abkühlen, so daß man das Becherglas flüchtig anfassen kann und setzt 20 ccm Ammoniumnitratlösung⁴⁾, darauf unter Umschütteln (am besten läßt man dabei das Becherglas auf der Tischfläche im Kreise gleiten)

¹⁾ Salpeter-Schwefelsäure zur Phosphorbestimmung. 0,55 Liter Salpetersäure (spez. Gew. 1,12), 0,30 Liter gew. Schwefelsäure (spez. Gew. 1,1), 0,33 Liter Wasser.

²⁾ Chamäleonlösung zum Oxydieren des Phosphors muß besonders hergestellt werden. 40 g übermangansaures Kali, 1 Liter heißes Wasser. (Gegen Licht geschützt aufbewahren.)

³⁾ Chlorammoniumlösung für die Phosphorbestimmung: 300 g Chlorammonium, 1 Liter heißes Wasser. Nötigenfalls Filtrieren.

⁴⁾ Ammoniumnitratlösung: 1 kg Ammoniumnitrat, 1 Liter heißes Wasser. Nötigenfalls Filtrieren.

40 ccm (bei Hämatit nur 20 ccm) Molybdänlösung¹⁾ hinzu und stellt das Becherglas $\frac{1}{2}$ Stunde (nicht länger) an einen warmen Ort. Der Niederschlag setzt sich dann gut ab. Es soll die Temperatur von 70° nicht überschritten werden. Man muß das Becherglas also noch bequem anfassen können. Sobald die Temperatur zu hoch wird, fällt Molybdänsäure aus, und man findet zu viel Phosphor.

Man filtriert dann sogleich durch ein 11 cm Schwarzbandfilter, am besten ohne Glasstab und wäscht mit einer Kaliumnitratlösung²⁾ aus, bis Lackmuspapier nicht mehr gerötet wird und dann noch einmal mit kaltem Wasser. Dann wird der Niederschlag in ein Becherglas von 12 cm Höhe gebracht, mit dem Glasstabe zerrissen und ausgebreitet. Man hat zuvor 2 Büretten, die eine mit Normalnatronlauge 1:5³⁾, die andere mit Normal-salpetersäure 1:5⁴⁾ gefüllt, und läßt nun je nach der Menge des gelben Niederschlags 10, 15 oder 20 ccm (genau abgemessen) von ersterer ein. Der gelbe Niederschlag löst sich darin auf, was man durch Rühren mit dem Glasstabe beschleunigt. Man verdünnt nunmehr, so daß das Becherglas etwa $\frac{1}{3}$ gefüllt ist und setzt 10 Tropfen Phenolphthaleinlösung⁵⁾ hinzu, die intensiv rot färbt. Nunmehr titriert man mit Salpetersäure zurück (d. h. hebt den Überschuß an Natronlauge auf), die man tropfenweise unter Umrühren eintreten läßt, bis die Rotfärbung in eine Graufärbung übergeht und beim nächsten Tropfen jede Färbung verschwindet. Die Differenz der beiden Bürettenablesungen gilt als Maßstab.

Berechnung des Phosphorgehalts: 1 ccm der Normalnatronlauge 1:5 entspricht 0,00027 g Phosphor. Hat man also 10 ccm Natronlauge und 4 ccm Salpetersäure gebraucht, so

1) Molybdänlösung: 150 g käufliches Ammoniummolybdat werden in 1 Liter Wasser unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten gießt man die Lösung, ohne die ausgeschiedene Molybdänsäure abzufiltrieren, unter Umrühren langsam in 1 Liter Salpetersäure (1,2). Die Lösung wird vor Licht geschützt, am besten in einem Holzkasten aufbewahrt (Abb. 1). Vor dem jedesmaligen Gebrauche muß man die Lösung über dem Meßzylinder filtrieren. Sie muß vollständig klar sein.

2) Kaliumnitratlösung: 5 g Kaliumnitrat (Kalisalpeter) auf 1 Liter Wasser.

3) Als $\frac{1}{5}$ Normalnatronlauge zu bestellen.

4) Als $\frac{1}{5}$ Normalsalpetersäure zu bestellen.

5) Phenolphthaleinlösung (Indikatorflüssigkeit): 4 g Phenolphthalein wird in 100 ccm Alkohol (90%) gelöst.

hat man $(10-4) \cdot 0,00027 = 0,00162$ g Phosphor und bei einer Einwage von 5 g und einer Teilung $= \frac{100}{500}$, entsprechend 1 g Roheisen 0,16%. Dieses Titrierverfahren erfordert sehr wenig Zeit und Mühe; es liefert zuverlässige Werte.

Das vielfach geübte und bis jetzt auch in den Ferienkursen des Verfassers angewandte Titrierverfahren mit Chamäleonlösung ist umständlicher und nach den Erfahrungen des Verfassers weniger zuverlässig.

10. Phosphorbestimmung auf gewichtsanalytischem Wege.

Man verfährt genau so, wie beim maßanalytischen Verfahren bis zum Abfiltrieren des gelben Niederschlags. Das Auswaschen geschieht mit Wasser, dem man 1% Salpetersäure (1,2) zugesetzt hat, bis Rhodankalium keine Rotfärbung zeigt (gewissenhaft beachten). Man bringt nunmehr das Filter feucht, mit der Spitze nach oben in einen geräumigen Porzellantiegel (mit etwa 50—60 mm Durchmesser oben), den man vorher gewogen hat, trocknet das Filter über kleiner Flamme auf dem Drahtnetz oder über voller Flamme auf dem Asbestteller, bis es anfängt zu rauchen und setzt den Tiegel in die vorher geheizte Muffel.

Dies erfordert Vorsicht. Die Muffel darf nicht zu heiß sein. Man darf deshalb keine Gebläse anwenden. Man stellt die Gasflamme so ein, daß sich am Muffelboden ein glühender Fleck zeigt (d. h. die Flamme darf nicht so heiß sein, daß der ganze Muffelboden erglüht) und stellt die Tiegel nicht auf diesen, sondern neben ihn. Nach etwa $\frac{3}{4}$ Stunden ist das Filter verascht. Man prüft, indem man einen Platinspatel einführt. Es muß ein loses blaugraues Pulver, ohne Filterkohle den Tiegelboden bedecken. Zeigen sich Kristalle von sublimierter Molybdänsäure, so ist die Temperatur zu hoch gewesen. Man setzt den Tiegel in den Exsikkator und wägt. Der Niederschlag enthält 1,723% Phosphor.

Berechnung des Phosphorgehalts: Hat man bei einer Einwage von 5 g und einer Teilung $= \frac{1}{5}$, entsprechend 1 g Roheisen, 0,06 g Niederschlag, so sind $0,06 \cdot \frac{1,723}{100} = 0,00103$ g $= 0,10\%$ Phosphor im Roheisen.

II. Schwefelbestimmung im Eisen,

nach Schulte (vergl. Abb. 3).

Man füllt das Absorptionsgefäß mit 40 ccm Kadmiumacetatlösung¹⁾. Alsdann wägt man 10 g Roheisen in den Kolben ein und untersucht, ob alle Gummistopfen gut schließen. Nunmehr läßt man 100 ccm Salzsäure (1,19) in den Kolben portionsweise eintreten, indem man erst wieder Säure zufließen läßt, wenn die Gasentwicklung schwach wird. Die Gasentwicklung darf niemals zu stark werden.

Nachdem alle Säure eingesetzt ist, und die Gasentwicklung fast aufgehört hat, zündet man die durch einen Blechkamin geschützte Gasflamme unter dem Kolben an, läßt sie aber stark leuchtend, nicht über 2,5 cm Höhe wachsen. Zugluft muß vermieden werden, weil die Flamme sich leicht umlegt, und die damit verbundene Abkühlung des Kolbens sofort ein Zurücksteigen der Flüssigkeit nach sich zieht. Man erwärmt, bis ein ruhiges Sieden das Ende der Entwicklung anzeigt, und setzt dies so lange fort, bis das zur Waschflasche führende

Rohr starke Wassertropfenabscheidung erkennen läßt. Dann zieht man die Flamme weg, indem man sofort die Schlauchverbindung zwischen Kochflasche und Waschflasche mit einer vorher bereits angesetzten Klemme zukneift und den Trichterstopfen heraushebt. Die von der Kochflasche entfernte Flamme wird unter die Waschflasche gebracht, und das Wasser mit kleiner Flamme, ebenso wie oben zum Sieden gebracht. Sobald Wassertropfen in dem Verbindungsrohr nach der Vorlage hin erscheinen,

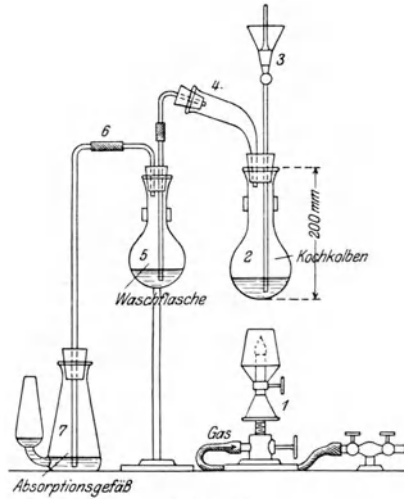


Abb. 3.

Apparat zur Schwefelbestimmung,
nach Schulte.

¹⁾ Kadmiumacetatlösung. 25 g Kadmiumacetat werden in 200 ccm konz. Essigsäure gelöst und auf 1 Liter mit Wasser verdünnt.

löst man die vorher gelockerte Schlauchverbindung und dreht die Flamme aus.

Neuerdings hat die Firma Dr. Reininghaus in Essen

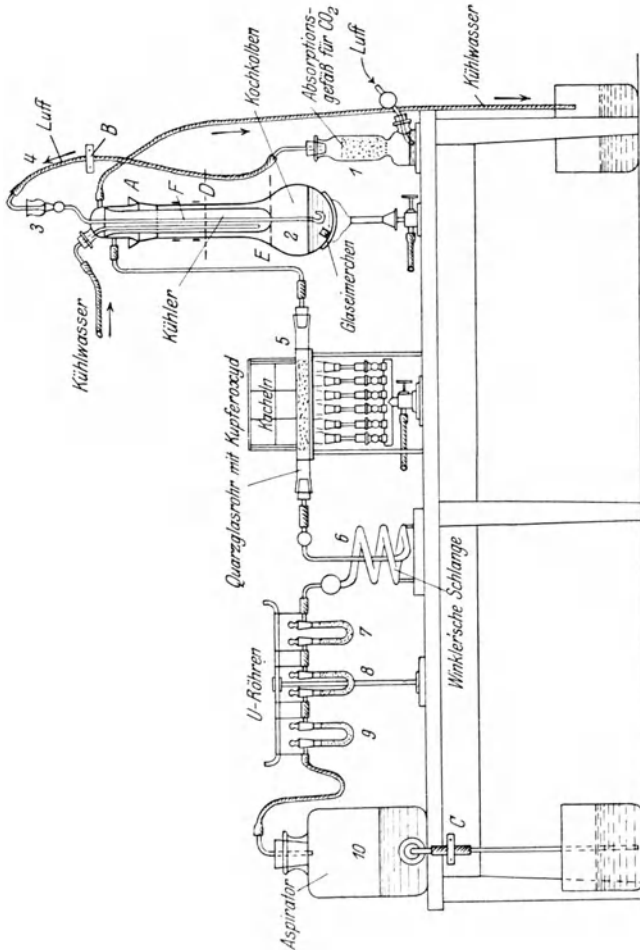


Abb. 4.
Apparat zur Kohlenstoffbestimmung, nach Särnström.

einen noch zweckmäßigeren Apparat für die Schultesche Schwefelbestimmung in den Handel gebracht.

Nunmehr fügt man 5 ccm Kupfersulfatlösung¹⁾ in die Vor-

¹⁾ Kupfersulfatlösung. 120 g Kupfersulfat wird in einem Gemische von 880 ccm Wasser und 120 ccm englischer Schwefelsäure gelöst. (Die Schwefelsäure in das Wasser gießen, nicht umgekehrt!)

lage, um Kadmiumsulfid in Kupfersulfid überzuführen. Dabei spült man zunächst die Glasröhre aus, indem man die Kupfersulfatlösung in eine Probierröhre bringt, in diese das Rohr eintaucht und erhitzt. Häufig muß man mit einer Feder nachhelfen, um die letzten Reste zu entfernen. Das Probierröhrchen wird in die Vorlage entleert und durch Schwenken und Neigen alles gelöst. Man spült den Inhalt der Vorlage in ein Becherglas von 10 cm Höhe und filtriert durch ein Schwarzbandfilter von 11 cm Ø den Schwefelkupferniederschlag ab; dann wäscht man 10mal mit heißem Wasser aus, nimmt das Filter aus dem Trichter, trocknet es in einem gewogenen Porzellantiegel auf der Asbestplatte und vergast es soweit wie möglich. Das Filter wird über einer kleinen Flamme verascht, hierbei stellt man den Tiegel am besten schräg, damit Luft Zutreten kann. Ist alles verascht, stellt man den Tiegel gerade, glüht bei stärkerer Flamme oder in der Muffel (diese darf aber nicht zu heiß sein), läßt im Exsikkator erkalten und wägt den Niederschlag als Kupferoxyd.

Solange noch Filterkohle vorhanden ist, muß die Temperatur niedrig sein, damit nicht metallisches Cu durch Reduktion entsteht. Hernach wird stärkere Hitze gegeben, um CuS in CuO überzuführen; nur darf nicht Weißglut entstehen, weil sonst die Tiegelwand mit dem CuO verschlackt wird.

Berechnung. 1 g Kupferoxyd entspricht 0,403 g Schwefel. Hat man bei 10 g Einwage 3. B. 0,0180 g Kupferoxyd entsprechend 0,0072 g Schwefel, so hat man

$$\frac{0,0072 \cdot 100}{10} = 0,072\% \text{ Schwefel.}$$

12. Bestimmung des Gesamtkohlenstoffs, nach Särnström.

Der Apparat ist in Abb. 4 dargestellt ¹⁾.

Die Reihenfolge der Handgriffe ist die folgende:

1. Probe abwägen und in den Kochkolben bringen.
2. Den Apparat auf Dichtigkeit prüfen.
3. Die U-Röhren 7 und 8 ausschalten und abwägen; während dieser Zeit wird die Glasröhre mit Kupferoxyd bis zur Rotglut erhitzt und kohlenstofffreie Luft durch den Apparat gesaugt.

¹⁾ Der Verfasser hat mit Kochkolben, die von Wüst angegeben und von Cornelius Heinz in Aachen zu beziehen sind, gute Erfahrungen gemacht.

4. Chromsäurelösung (20 ccm)¹⁾, dann Schwefelsäure (englische Schwefelsäure 1:1 verdünnt) (150 ccm) eingesetzt.
5. Umschütteln und Anzünden der Flamme.
6. Bis zum Sieden und dann noch 2 $\frac{1}{2}$ Stunde erhitzen.
7. Ausdrehen der Flammen. Herausnehmen und Abwägen der U-Röhren.

Beschreibung des Hergangs.

Das Probegut (bei kohlenstoffarmem Roheisen etwa 1,5 g, bei kohlenstoffreicherem etwa 1,0 g) wird in ein Glaseimerchen²⁾ (Abb. 5) gelöffelt und abgewogen. Mit einem vorgerichteten Draht (Abb. 5) wird dieses Eimerchen in den Kochkolben eingesenkt und so verhindert, daß Probegut im Kolbenhals hängen bleibt, und der Kolben zerschlagen wird.



Abb. 5.

Glaseimerchen und Einhebedraht für die Kohlenstoffbestimmung.

Um den Apparat auf Dichtigkeit zu prüfen, schließt man bei geöffneten Hähnen der U-Röhrchen den Quetschhahn B und öffnet C. Der letztere läßt einen starken Wasserstrahl aus dem Aspirator austreten. Da, wo es geht (bei A, bei 3 und beim Gummistopfen des Aspirators) stellt man eine Abdichtung durch aufgegebenes Wasser her. Nach 5—10 Minuten muß das Ausfließen aufhören, und die Gasblasen in der Winklerschen Schlange zur Ruhe gelangt sein. Nunmehr schließt man C und öffnet langsam B, um das Vakuum auszugleichen.

Man schließt die Hähne der beiden abzuwägenden U-Röhren, nimmt sie heraus und schaltet eine Glasröhre an ihre Stelle. Der Aspirator wird nunmehr auf normalen Ausfluß (1 Tropfen für die Sekunde) eingestellt, und die Flammen unter der Kupferoxydröhre angezündet. Bei gewöhnlichen Glasröhren (es muß

¹⁾ Chromsäurelösung: 180 g kristallisierte Chromsäure („zur Kohlenstoffbestimmung“ angeben) werden in 100 ccm Wasser und einigen Tropfen konz. Schwefelsäure gelöst. Die Lösung muß etwa $\frac{1}{2}$ Stunde, behufs Zerstörung organischer Beimengungen kochen. Dies geschieht im Kochkolben des Apparates, also unter Zutritt kohlenstofffreier Luft und unter Anwendung des Kühlers. Der Aspirator wird unmittelbar hinter den Kolben geschaltet. Nach dem Erkalten im Kolben hebt man sie gut verstöpselt auf.

²⁾ Solche Glaseimerchen bezieht man am besten zusammen mit dem Apparat.

schwer schmelzbares Glas sein) muß dies mit Vorsicht geschehen, um ein Zerspringen zu vermeiden; dagegen vertragen Quarzglasröhren (Heräus in Hanau) ohne weiteres eine heiße Flamme. Die Röhre muß unten stark rotglühend sein. Inzwischen sind die beiden U-Röhrchen gewogen, was immer unter Schließen ihrer Hähne geschehen muß, und werden nun eingeschaltet. Das Lösen kann dann beginnen.

Es wird erst die Chromsäurelösung, darauf die Schwefelsäure eingesetzt. Da die Gasentwicklung sogleich einen Gegendruck erzeugt, kann das letztere nur langsam geschehen. Ist die Säure fast vollständig in die Kolben gewandert, schüttelt man gut um und zündet eine nicht zu große Flamme an. Es entsteht starker Gasdruck, der die Lösung in dem Rohr F empodrückt. Wird dabei die Linie D erreicht, so muß man, um ein Übertreten in das Gefäß I zu verhüten, die Flamme fortnehmen und durch Blasen auf den Kolben kühlen. Nach etwa 20—30 Minuten beginnt das Sieden. Das Steigen der Lösung hört dann auf. Nachdem das Sieden 2 $\frac{1}{2}$ Stunden gewährt hat, dreht man alle Flammen aus, öffnet den Stöpsel bei 3, schließt den Aspirator und alle Hähne der U-Röhren und wägt die beiden zuvor gewogenen. Das zweite U-Rohr darf bei normalem Verlauf keine oder nur eine ganz geringe Gewichtszunahme zeigen. Vor dem Abwägen wischt man die U-Röhren mit einem Lederlappen ab.

Die Differenz der Gewichte entspricht dem Gewicht der aufgenommenen Kohlensäure.

Berechnung. Eingewogen 1 g Roheisen.

Natronkalkrohr I nach der Bestimmung	57,2004 g
„ I vor „ „	57,0621 „
Gewichtsunterschied	0,1383 g
Natronkalkrohr II nach der Bestimmung	57,0500 g
„ II vor „ „	57,0477 „
Gewichtsunterschied	0,0023 g
Gesamter Gewichtsunterschied = 0,1406 g, entsprechend	
$\frac{3}{11} \cdot 0,1406 = 0,0383 \text{ g} = 3,83\% \text{ Kohlenstoff.}$	

13. Graphitbestimmung.

Man löst in einem Becherglase von 10 cm Höhe etwa 1 g Roheisen in 25 ccm Salpetersäure (1,2). Um eine starke Erhitzung zu vermeiden, taucht man das Becherglas in kaltes Wasser, bis das

heftige Aufschäumen vorbei ist; alsdann fügt man etwa 1 ccm Flußsäure (im Platintiegel abgemessen)¹⁾, ohne sie an der Gefäßwand niederfließen zu lassen, zur Verflüchtigung der Kieselsäure hinzu und erhitzt auf dem Sandbade 2 Stunden lang gelinde. Man filtriert unter Anwendung der Saugflasche durch ein Asbestfilter (vergl. Abb. 6) und wäscht

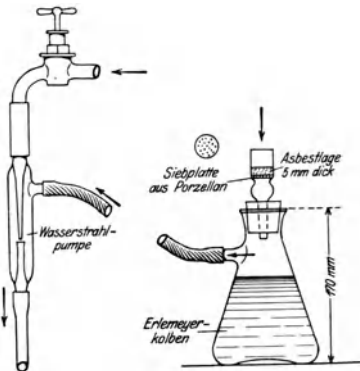


Abb. 6.

Abfiltrieren des Graphits mit Hilfe der Saugflasche.

werden. Anfänglich erhitzt man gelinde. Nach einer Stunde bringt man die Flüssigkeit zum Sieden und erhält sie 30 Minuten darin.

Berechnung wie bei 12.

14. Feuchtigkeitsbestimmung im Koks.

Man unterscheidet Dauerproben und gewöhnliche Proben, die in kurzer Zeit ausgeführt werden. Bei den ersteren wird z. B. in folgender Weise verfahren: Von jedem Eisenbahnwagen wird eine Karre Probegut ohne Zerkleinerung entnommen, dann auf dem Fußboden zerschlagen und aus den eigroßen Stücken wieder Probe genommen (etwa $\frac{1}{4}$ der ursprünglichen Menge); dann diese Probe wieder in haselnußgroße Stücke zerkleinert und ein Teil herausgenommen, so daß von jeder Wagenladung etwa 5 kg in

¹⁾ Flußsäure wird in besonderen Flaschen bezogen, weil sie Glas und Porzellan zerstört. Das Arbeiten mit ihr muß unter möglichster Schonung der Atmungsorgane, unter dem Abzuge geschehen.

²⁾ Rhodankaliumlösung ist in Fußnote S. 4 angegeben.

einen großen Blechkasten hineingewogen werden. Am Wochen- oder Monatsschluß wird der Blechkasten, der auf einem Dampfkessel oder auf einer Trockenkammer steht, gewogen. Bei dieser Methode besteht beim Zerkleinern kein nennenswerter Feuchtigkeitsverlust.

Will man schnell ein Ergebnis haben, so muß man zu Pulver zerkleinern, am besten auf einer Mühle; fehlt diese, durch Stampfen. Man verwendet zum Trocknen dann flache, am besten emaillierte Blechkästen, in denen das Probegut 3—4 cm (nicht höher) liegt. Diese Blechkästen stehen in einem Trockenschrank oder auf dem Sandbade (110⁰—130⁰).

15. Aschenbestimmung im Koks.

1 g getrockneter und fein gepulverter Koks wird im offenen Veraschungsschälchen in der nicht zu heißen Muffel verbrannt. Nach 2 Stunden ist der Koks vollständig verascht. Um dies in Zweifelsfällen festzustellen, befeuchtet man die Probe nach dem Umrühren mit einigen Tropfen Alkohol. Schwimmen dann auf der Oberfläche schwarze Teilchen, so ist die Veraschung nicht vollständig. Ist sie es aber, so brennt man den Alkohol durch Anzünden ab. Man wägt die Asche, indem man sie auf ein austariertes Uhrglas herunterbürstet und gibt den Aschengehalt für getrocknetes Probegut an. Man verwende tunlichst keine Gebläsemuffel, da Verflüchtigungsverluste entstehen können. Verwendet man Tiegel aus Quarzglas¹⁾, so kann man unmittelbar die in ihnen verbliebene Asche auswägen, und auch das Veraschen auf offener Flamme vornehmen.

16. Schwefelbestimmung im Koks, nach Eschka.

1 g fein gepulverte Substanz wird im Platintiegel innig mit 2 g Eschkamischung²⁾ vermischt und nach Maßgabe der Abb. 7 bei offenem Platintiegel etwa $\frac{3}{4}$ Stunden lang geglüht. Bisweilen rührt man mit einem Platinspatel um. Den Tiegel legt man in eine Porzellan-Kasserolle (15 cm Ø) mit heißem Wasser und spült ihn ab. Schwarze Punkte dürfen dabei nicht

¹⁾ Bezugsquelle u. a. Heräus in Hanau.

²⁾ Als solche käuflich s. S. 24.

zum Vorschein kommen. Man fügt dann Bromwasser unter dem Abzuge, bis zur schwachen Gelbfärbung hinzu und kocht $\frac{3}{4}$ Stunden lang. Dann filtriert man in eine Schale und wäscht mit heißem Wasser aus, bis Silbernitrat keine Trübung ergibt. Das Filtrat versetzt man mit Salzsäure, bis Lackmus deutlich gerötet wird und dampft ein, um einzu-

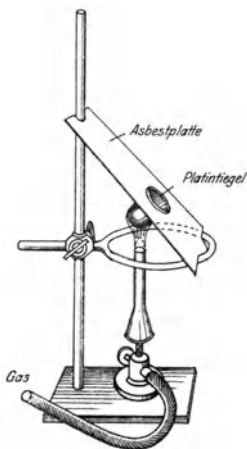


Abb. 7.

Schwefelbestimmung im Koks. Platintiegel über der Flamme.

engen und gleichzeitig alles Brom zu vertreiben. Aus der Schale spült man in ein Becherglas von 12 cm Höhe, das zu höchstens $\frac{1}{3}$ gefüllt sein soll und fügt 30 cm heiße Chlorbariumlösung¹⁾ tropfenweise in die kochende Lösung, unter Umrühren ein. Alsdann filtriert man durch ein Weißbandfilter von 11 cm Ø und wäscht mit heißem Wasser aus, bis Silbernitrat keine nennenswerte Trübung ergibt. Wenn die Lösung gut konzentriert und alles Brom verjagt war, hat man ein Durchlaufen nicht zu befürchten.

Das Filter wird feucht in einen Porzellan- oder Platintiegel gebracht, im ersteren Falle über dem Drahtnetz oder einem Asbesteller getrocknet, dann in der Muffel verascht.

1 g Bariumsulfat entspricht 0,1373 g Schwefel.

Hat man z. B. bei 1 g Einwage 0,0693 Bariumsulfat, so beträgt der Schwefelgehalt $0,0693 \cdot 0,1373 \cdot 100 = 0,95\%$.

¹⁾ Chlorbariumlösung: 100 g pulverisiertes Chlorbarium, 1 Liter heißes Wasser. Nach dem Lösen filtrieren.

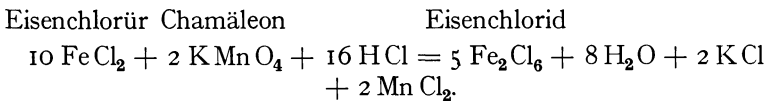
II. Die chemischen Vorgänge bei den einzelnen Bestimmungen.

1. Titerstellung mit Blumendraht (Maßanalyse).

Titrieren heißt: Eine Lösung von bekannter und durch den Titer festgelegter Wirkung in eine zu untersuchende Lösung einfließen lassen, bis eine Färbung eintritt. Die Anzahl der dazu gebrauchten Kubikzentimeter wird an der graduierten Glasröhre (der Bürette) abgelesen.

Ein Beispiel hierfür: Man stelle sich eine Eisenerzlösung in Salzsäure vor (1 g Erz ist eingewogen), welche das gesamte Eisen als Eisenchlorür (Oxydulsalz) enthält; sie ist farblos.

Wird Chamäleonlösung hinzugefügt, d. h. eine Lösung von übermangansaurem Kali, so entsteht Eisenchlorid (Oxydsalz).



Die einfließende Chamäleonlösung ist dunkelrot, wird aber zersetzt und verliert dadurch ihre Farbe. Sobald der letzte Rest Eisenchlorür verschwunden ist, fällt die Ursache der Entfärbung fort, und die Lösung wird rot.

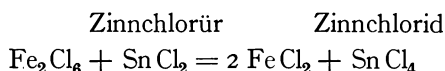
Die zur Einleitung einer ganz schwachen Rotfärbung verbrauchten Kubikzentimeter werden notiert. Braucht das eine Erz doppelt so viel Kubikzentimeter wie das andere, so enthält es doppelt so viel Eisen; man weiß aber nicht, wie viel Prozent man angeben soll. Um dies zu wissen, muß man den Titer der Chamäleonlösung stellen.

Weiß man, daß z. B. 1 ccm der hergestellten Chamäleonlösung einer Gewichtsmenge von 0,00800 g Eisen entspricht, so würden

bei 40 ccm dieser Lösung 0,32 g Eisen in einem g Erz sein oder 32⁰/₁₀₀ Eisen.

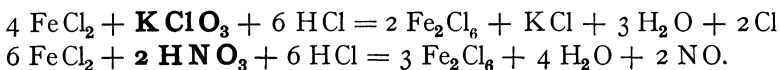
Diese Ziffer z. B. 0,0080 wird als Titer bezeichnet. Man findet sie, indem man durch Auflösen von sehr reinem Eisen (Blumendraht) eine Lösung von bekanntem Eisengehalt herstellt und Chamäleonlösung einfließen läßt. Hat man 0,4 g Eisen gelöst und 50 ccm Chamäleonlösung verbraucht, so entspricht 1 ccm der letzteren einer Eisenmenge von $\frac{0,4}{50} = 0,008$ g.

Man löst also Blumendraht in Salzsäure auf. Dabei bildet sich Eisenchlorid neben Eisenchlorür, unter dem Einfluß der Luft. Man muß das entstandene Eisenchlorid in Eisenchlorür durch Eintragen von Zinnchlorürlösung verwandeln.



Da aber ein wesentlicher Überschuß von Zinnchlorür vermieden werden muß, so wendet man den Kunstgriff an, daß man gleich von vornherein den gesamten Eisengehalt in Eisenchlorid überführt. Diese Eisenchloridlösung ist goldgelb, so daß man die Operation des Reduzierens (d. h. das Umwandeln in Eisenchlorür), besonders wenn man durch Erwärmen die Färbung noch besser kenntlich macht, leicht ausführen kann. Man gibt tropfenweise Zinnchlorür zu bis zur Entfärbung.

Damit man in der ursprünglichen Eisenlösung den gesamten Eisengehalt in Form von Eisenchlorid hat, fügt man gleich nach dem Lösen chlorsaures Kali oder konz. Salpetersäure hinzu.



Diese Operation des Umwandeln von Chlorür in Chlorid (Oxydsalz) nennt man Oxydieren. Es kann auch andrenorts durch andere sauerstoffabgebende Körper, von denen wir das übermangansaure Kali bereits kennen gelernt haben, geschehen. Immer haben wir die Einwirkung des abgespalteten Sauerstoffs auf die Salzsäure $\text{O} + 2 \text{ H Cl} = \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}$. Das Umgekehrte wird als Reduzieren bezeichnet.

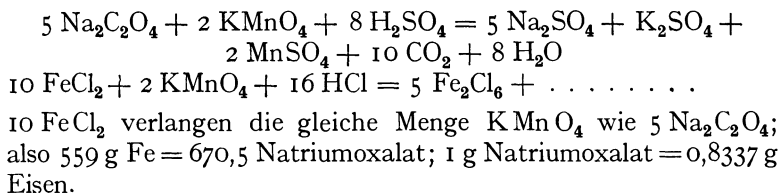
Im obigen war von der Bestimmung des Eisens durch Titrieren die Rede, ein Verfahren, das für die Untersuchung der Eisenerze sehr wichtig ist. Beim Roheisen wird aber das Eisen

nicht bestimmt. Daß wir den Titer auf Eisen stellen, geschieht nur deshalb, weil wir ohne weiteres aus dieser Zahl den Titer für Mangan ableiten können. Chamäleonlösung muß geschützt vor dem Lichte und gut verschlossen aufbewahrt werden (vergl. Abb. 1). Trotzdem bleibt der Titer nicht genau bestehen. Man muß ihn alle Monat nachprüfen.

Der Zusatz von Mangansulfat geschieht, um die freie Salzsäure unschädlich zu machen.

2. Bestimmung des Titers mit Natriumoxalat.

Natriumoxalat = $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ wird durch den Sauerstoff der Chamäleonlösung zersetzt, indem sich CO_2 bildet.



Demnach braucht man nur die Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter Chamäleonlösung mit 0,8337 zu multiplizieren, um den Eisentiter zu finden.

3.—7. Siliciumbestimmung.

Fügt man beim Lösen des Roheisens ein Oxydationsmittel zu (Salpetersäure oder Kaliumchlorat), so wird das Silicium zu Kieselsäure oxydiert, die zusammen mit dem Graphit abfiltriert wird. Ein Teil der Kieselsäure bleibt aber gelöst. Um auch diesen unlöslich zu machen, muß man eindampfen und dies bis zur Staubtrockne fortsetzen, um auch die letzten Reste freier Salzsäure zu verjagen. Man kann also erst filtrieren, nachdem dies geschehen und der Schalenrückstand mit stark verdünnter Salzsäure aufgenommen ist. Hierbei bleibt die Kieselsäure als unlöslich zurück.

Beim Glühen im Tiegel verbrennt das Filter und der Graphit, und man kann die Kieselsäure wägen. Diese ist aber niemals rein. Immerhin genügen die Verfahren 3 und 4 in den meisten Fällen. Die Zusammensetzung und Konzentration der Säuren ist bei ihnen so gewählt, daß ein gutes Filtrieren und Auswaschen

gewährleistet wird, was sehr wichtig ist. Wird größere Genauigkeit verlangt, so kann man den Tiegelinhalt mit Flußsäure abrauchen (Verfahren 6). Es entsteht dann gasförmiges Siliciumfluorid, während die Verunreinigungen infolge des Zusatzes von Schwefelsäure als Sulfate zurückbleiben und gewogen werden. Der letztere Umstand bedingt einen Fehler; denn es hat bei der Umwandlung der Oxyde in Sulfate eine Gewichtsvermehrung stattgefunden. Besser ist es daher, den Tiegelinhalt mit Alkalikarbonat aufzuschließen (Verfahren 5). Man stellt also eine Schmelze, mit Kalium-Natriumkarbonat (im Sinne der Molekulargewichte gemengt) im Platintiegel her, wobei die Kieselsäure in ein Alkalisilikat, das in Wasser löslich ist, übergeführt wird. Auch die verunreinigenden Körper werden in der Schmelze gelöst. Sie bleiben in Lösung, wenn man die Kieselsäure unlöslich gemacht hat. Es geschieht dies durch Einführen von Salzsäure $\text{Alkalisilikat} + \text{HCl} = \text{Chloralkalien} + \text{Si}(\text{OH})_4$ (letztenanntes ist eine gallertartige Masse)

und Eindampfen bis zur vollständigen Staubtrockne unter Erhitzen auf 120° , wobei Kieselsäureanhydrid entsteht, das nicht mehr in Salzsäure löslich ist. Das letztere wird, nachdem man den Schalenrückstand in stark verdünnter Säure gelöst hat, abfiltriert. Der Zusatz von Salpeter beim Aufschließen geschieht für den Fall, daß noch etwas unverbrannter Graphit oder Filterkohle anwesend sein sollten. Sie werden dabei oxydiert.

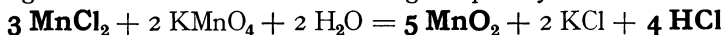
Beim Aufschließen von Ferrosilicium (unter 7) werden alle Begleiter des Eisens und dieses selbst oxydiert. Die verwendete Eschkamischung besteht aus gleichen Teilen Alkalikarbonat und Magnesia. Letztere dient zur Auflockerung und vermittelt den Luftzutritt. (Vergl. unter 16.) Es entstehen durchweg lösliche Verbindungen. Die Kieselsäure wird durch Zusatz von Säure und Eindampfen zur Trockne unlöslich gemacht.

8. Manganbestimmung.

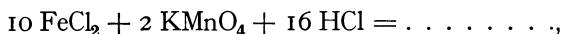
Löst man manganhaltiges Roheisen in Salzsäure, so hat man Eisenchlorür und Manganchlorür. Oxydiert man diese Lösung z. B. durch Salpetersäure, so erhält man Eisenchlorid; Manganchlorür (MnCl_2) bleibt aber bestehen, weil die Verbindung Mn_2Cl_8 gar nicht existiert.

Auf dieses Manganchlorür wirkt nun Chamäleonlösung ein, und man kann aus der Zahl der bis zur Rotfärbung verbrauchten Kubikzentimeter den Mangengehalt angeben.

Manganchlorür Chamäleon Mangansuperoxyd



Schreibt man hierunter die Eisentitrationsformel:

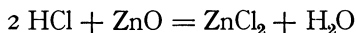


so sieht man, daß 2 KMnO_4 auf 3 Atome (165 g) Mangan ebenso wirken, wie auf 10 Atome (559 g) Eisen.

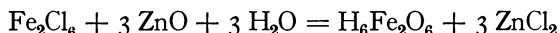
Der Titer auf Mangan ist also $= \frac{165}{559} = 0,2952$ des Eisentiters.

Man stellt also eine Lösung des Roheisens in Salzsäure her, die man zunächst unter Kochen mit Salpetersäure oxydieren muß, damit Eisenchlorid entsteht. Nunmehr kann die Chamäleonlösung nicht mehr auf Eisen einwirken, denn sie wirkt nur auf Eisenchlorür (vergl. unter 1). Man muß aber die Salzsäure abstumpfen, da diese auf das bei der Titration entstehende Mangansuperoxyd unter Chlorentwicklung einwirken würde.

Es geschieht, da Ammoniak und andere Basen nicht anwendbar sind, durch aufgeschlämmtes Zinkoxyd.



Man muß aber einen Überschuß von ZnO haben, da auch bei der Titration Salzsäure erzeugt wird. Um diesen Überschuß zu haben, muß nicht nur die überschüssige Salzsäure zersetzt, sondern auch das gesamte Eisen als Eisenhydroxyd ausgefüllt werden.



Dieses Eisenhydroxyd fällt in großen Flocken aus, und erst nachdem alles ausgefällt ist, zeigt sich überschüssiges weißes Zinkoxyd am Boden. Dieser Überschuß darf aber nur gering sein.

9. u. 10. Phosphorbestimmung.

Fügt man einer phosphorhaltigen Eisenlösung, die man oxydiert hat, Ammoniak und Molybdänsäure zu, so entsteht ein gelber Niederschlag, ein Doppelsalz komplizierter Natur, das in reinem Wasser löslich, aber in salpetersäure- oder salpeterhaltigem Wasser unlöslich ist.

Vorbedingung ist also, daß der Phosphor in seiner Gesamtheit oxydiert ist, was durch Salpetersäure nicht vollständig geschieht. Man kocht deshalb die Lösung mit konzentrierter Chamäleonlösung, wobei ein schmutzig-brauner Niederschlag von Mangan-superoxyd erfolgt, der erst wieder unter Zuhilfenahme von Chlorammonium unter Kochen gelöst werden muß. Nachdem die Lösung vollständig klar geworden ist, fügt man Molybdatlösung hinzu, indem man gleichzeitig durch Zusatz von Ammoniumnitratlösung dem Trüblaufen des Filters vorbeugt. Der gelbe Niederschlag darf nicht zu heiß und auf keinen Fall in kochender Lösung erzeugt werden, weil sonst Molybdänsäure ausfällt.

Ein anderes Hilfsmittel, um den Phosphor vollständig zu oxydieren, ist ein Eindampfen der Eisenlösung zur Staubtrockne und ein längeres Erhitzen in höherer Temperatur, wie es bei der Bestimmung der Kieselsäure geübt wird. Man kann daher das Filtrat der Kieselsäurebestimmung unmittelbar zur Phosphorbestimmung benutzen. Man erwärmt also die Lösung und fügt Ammonnitrat und Molybdänlösung ein. Nach Erfahrungen des Verfassers ist es aber unbedingt notwendig zuvor in einer Schale auf etwa 10 ccm einzuengen.

Die Weiterbehandlung des gelben Niederschlags geschieht auf maßanalytischem und gewichtsanalytischem Wege. Der erstere beruht auf der Zersetzung des Niederschlags durch Natronlauge, im Sinne eines Vorgangs, bei dem 46 NaOH auf 2 P einwirken ¹⁾).

Normallösungen stellt man her, indem man z. B. 40 g (entsprechend dem Molekulargewicht) NaOH oder 63 g HNO₃ (auch entsprechend dem Molekulargewicht) in 1 Liter Wasser löst. 1 ccm der letzteren Lösung neutralisiert 1 ccm der ersteren. Dies bleibt natürlich auch bei gleichartiger Verdünnung, in unserem Falle 1 : 5 bestehen. Hat man also beim Lösen des gelben Niederschlags einen Überschuß von Natronlauge gebraucht, so kann man ihn einfach mit Salpetersäure zurücktitrieren, muß aber eine Indikatorflüssigkeit anwenden, die eine Färbung erzeugt, solange basische Beschaffenheit besteht, aber in neutraler oder saurer Flüssigkeit farblos ist. Man wählt Phenolphthalein. Lackmüslösung würde nicht empfindlich genug sein.

Das Auswaschen des gelben Niederschlags darf hier aber nicht mit salpetersäurehaltigem, sondern muß mit salpeterhaltigem

¹⁾ Classen, Quantitative Analyse, 6. Aufl. S. 227.

(Kaliumnitrat) Wasser geschehen. Das erstere würde einen Fehler bei der Titration ergeben.

Die Berechnung geschieht im Sinne der obigen Angabe. Es sind

$$2 \times 31 = 62 \text{ g P und } 46 \times 40 \text{ g} = 1840 \text{ g NaOH}$$

einander gleichwertig.

In 1 Liter Normalnatronlauge sind 40 g NaOH, in 1 ccm bei einer Verdünnung von 1:5 0,008 g NaOH, entsprechend $0,008 \cdot \frac{62}{1840} = 0,00027 \text{ g P}$.

Das gewichtsanalytische Verfahren beruht darauf, daß das Filter verascht und der Niederschlag bei nicht zu hoher Temperatur geglüht wird, er nimmt eine Zusammensetzung im Sinne der Formel $24 \text{ MoO}_3 \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ an mit 1,723% P. Eine zu hohe Temperatur führt allerdings zur Verflüchtigung von Molybdän-säure. Beim Auswaschen des Niederschlags darf in diesem Falle nur salpetersäurehaltiges Wasser benutzt werden, nicht salpeterhaltiges Wasser. Das letztere würde, da es nicht genügend durch Auswaschen entfernt werden kann, zu hohe Werte ergeben.

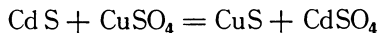
Das Überführen des gelben Niederschlags in einen solchen von Magnesium-Ammoniumphosphat ist umständlicher und erfordert ein sehr exaktes Auswaschen.

II. Schwefelbestimmung im Eisen,

nach Schulte.

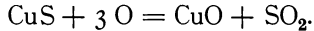
Löst man Eisen in einem Kolben mit Salzsäure auf, so entweicht der gesamte Schwefel als Schwefelwasserstoff ($\text{Fe} + 2 \text{HCl} + \text{S} = \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$), den man in Kadmiumacetatlösung auf-fängt. Man muß dabei die Konzentration der zum Lösen be-nutzten Salzsäure so gestalten, daß nicht auch andere gasförmige Schwefelverbindungen entstehen, die auf Kadmiumacetat nicht einwirken.

Es bildet sich in der Vorlage Schwefelkadmium als gelber Niederschlag. Da dieser zum Wägen nicht geeignet ist, so führt man ihn in Schwefelkupfer über, indem man eine Lösung von Kupfersulfat einträgt



Den schwarzen Schwefelkupferniederschlag filtriert man ab, kann aber beim Veraschen des Filters doch nicht vermeiden, daß

der Schwefel in Form von SO_2 verflüchtigt wird und verwandelt deshalb von vornherein den Niederschlag in Kupferoxyd, indem man beim Glühen durch Schrägstellen den Luftzutritt begünstigt.



Dieses CuO wird gewogen. Ein Platintiegel ist aber dabei nicht zu verwenden, weil er durch Schwefelkupfer zerstört wird.

Solange Filterkohle vorhanden ist, darf die Temperatur nicht zu hoch sein, um einer Reduktion zu metallischem Kupfer vorzubeugen.

Die zwischen Kochkolben und Vorlage eingeschaltete Waschflasche hat den Zweck, das Hinüberdestillieren von Salzsäure zu verhindern; wenigstens so weit, daß nicht das gebildete Schwefelkadmium Gefahr läuft, aufgelöst zu werden, eine Gefahr, die bei konzentrierten Säuren besteht. Sowohl die Flüssigkeit im Kochkolben, wie auch das Wasser der Waschflasche absorbieren Schwefelwasserstoff; man muß diesen durch Kochen austreiben.

Bei der Handhabung des Apparates muß man bedenken, daß die geringste Abkühlung der Kochflasche eine Volumenverminderung bewirkt, die sich in einem Ansaugen äußert, welche die Bestimmung verderben kann.

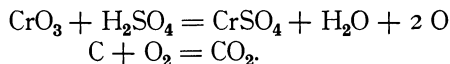
12. u. 13. Gesamtkohlenstoff- und Graphitbestimmung im Eisen,

nach Särnström.

Löst man Roheisen in heißer Salpetersäure, so wird nur ein Teil des Kohlenstoffes gelöst, und zwar der gebundene, während Graphit ungelöst bleibt und abfiltriert werden kann.

Hierauf beruht die Graphitbestimmung. Dieses Abfiltrieren darf nicht auf Papierfiltern, sondern nur auf Asbestfiltern geschehen, unter Anwendung der Saugpumpe.

Will man den gesamten Kohlenstoff bestimmen, so muß man ein Lösungsmittel verwenden, dem auch der Graphit nicht widerstehen kann. Es ist dies konzentrierte Schwefelsäure im Gemisch mit Chromsäure. Letztere gibt Sauerstoff ab, der in statu nascendi den Kohlenstoff oxydiert.



Da aber ein Teil des Kohlenstoffes in Form von Kohlenwasserstoffen entweicht, so muß man diese durch glühendes Kupferoxyd zu CO_2 verbrennen.



Die Kohlensäure wird an Natronkalk gebunden. Es entsteht Natrium- + Calciumkarbonat. Das Wasser wird vorher in einer Winklerschen Schlange in konzentrierter Schwefelsäure aufgefangen. Durch Einführen eines Luftstromes müssen die kohlen-säurehaltigen Gase, die sich nach dem Lösen noch im Kolben befinden, ausgetrieben werden. Die einzuführende Luft muß durch Vorschalten eines Gefäßes mit Natronkalk oder Kalilauge kohlen-säurefrei gemacht werden. Der Lösungskolben muß gekühlt werden, damit die Gasentwicklung nicht zu stürmisch erfolgt.

Der Gewichtsunterschied der beiden U-Röhren mit Natronkalk, vor und nach der Bestimmung gibt die Gewichtsmenge der Kohlensäure bzw. des Kohlenstoffes an. Das dritte U-Röhrchen soll ein Übertreten der feuchten Luft aus dem Aspirator in die anderen U-Röhren verhindern.

Will man den Graphit bestimmen, so bringt man den Asbest mit dem abfiltrierten Graphit in den Kolben und läßt in oben beschriebener Weise Chromschwefelsäure einwirken. Die Maßregel der Überführung der Kohlenwasserstoffe in Kohlensäure erübrigt sich in diesem Falle.

Temperkohle wird dem Graphit zugezählt. Es gibt kein Trennungsverfahren für beide Körper. Streng genommen müßte man also sagen „die Bestimmung des Graphits + Temperkohle“.

14. u. 15. Feuchtigkeits- und Aschenbestimmung im Koks.

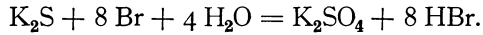
Sie bedürfen keiner Erläuterung.

16. Schwefelbestimmung im Koks, nach Eschka.

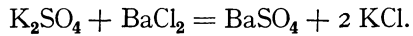
Verbrennt man den getrockneten und fein gepulverten Koks, innig gemischt mit Kalium-Natriumkarbonat und Magnesia, im Tiegel, unter Luftzutritt, so wird der gesamte Schwefel in Kalium- und Natriumsulfid gebunden und dadurch vor Verflüchtigung und Oxydation geschützt.

Dieses Gemisch von Kaliumkarbonat, Natriumkarbonat und Magnesia in bestimmten Anteilziffern nennt man Eschkamischung (käuflich). Die Alkalikarbonate sollen die Aschenkörper aufschließen, d. h. die unlöslichen Silikate in lösliche Alkalisilikate überführen. Dabei werden die Schwefelbestandteile der Einwirkung zugänglich. Magnesia dient nur zur Auflockerung, um den Luftzutritt zu begünstigen.

Durch Kochen mit Bromwasser werden die Sulfide in Sulfate verwandelt.



Nachdem man darauf mit Salzsäure angesäuert und das überschüssige Brom durch Kochen entfernt hat, fügt man unter besonderen Vorsichtsmaßregeln, Chlorbarium hinzu und erzielt einen weißen Niederschlag von Bariumsulfat, den man wägt.



III. Anweisungen für die einzelnen chemischen Operationen.

a) **Filtereinsetzen.** Man falte das Filter nach Abb. 8 und setze es in den Glastrichter unter Anfeuchten und Anpressen des Randes ein. Der Papierrand soll ungefähr 5—10 mm vom Glasrande entfernt sein. Man filtriere nicht eher, bis man das Filter auf gutes Laufen mit Wasser geprüft hat. Manchmal gelingt es nicht — dann falte man anders oder nehme einen anderen Trichter. Auf richtig geformte Trichter muß man Wert legen.

b) **Auswaschen.** Man lasse die Lösung immer vollständig ablaufen und gehe mit dem Strahl der Spritzflasche ein- bis zweimal im Kreise herum, indem man ihn auf die Grenze von Papier und Glas richtet. Dann ablaufen lassen und wiederholen.

c) **Pipetten, Büretten, Meßkolben** müssen trocken sein. Sind sie es nicht, so spüle man sie mit der betreffenden Lösung zweimal aus. Beim Auslaufenlassen der Pipette schließe man sie oben mit dem Finger und erwärme den erweiterten Teil mit der Hand. Alle zu messenden Lösungen müssen Zimmertemperatur haben. Bei undurchsichtigen Flüssigkeiten gilt die Marke für den oberen Meniskus, bei durchsichtigen für den unteren Meniskus (Abb. 9). Bei Meßkolben darf der Stopfen nicht eher aufgesetzt werden, bis die Flüssigkeit erkaltet ist, auch muß er vor dem Erhitzen der Flüssigkeit entfernt werden.

d) **Säuren** werden durch das spezifische Gewicht gekennzeichnet, z. B. Salzsäure (1,19) bedeutet Salzsäure vom spez. Gew. 1,19. Beim Verdünnen von Säuren muß man die Säure in

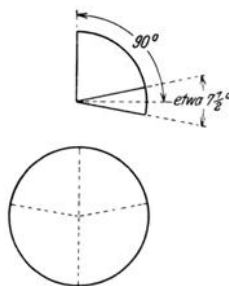


Abb. 8.

Falten des Filters.

das Wasser gießen und nicht umgekehrt. Im letzteren Falle würde besonders bei Schwefelsäure eine solche Temperatursteigerung erfolgen, daß sie Gefahr bringt.

e) Tiegel. Man kann Porzellantiegel immer benutzen, nur nicht beim Aufschließen durch Schmelzen oder Flußsäure, wo Platintiegel unbedingt nötig sind. Man kann fast immer den

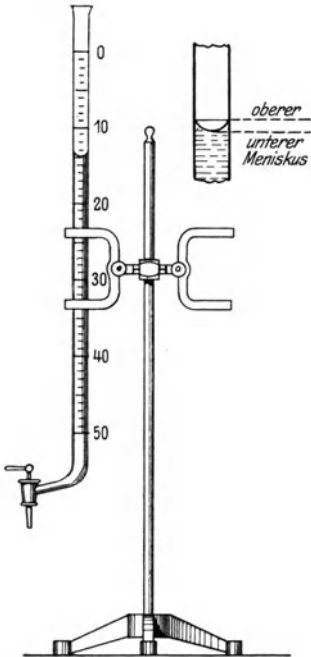


Abb. 9.

Bürette.

Tiegel mit Inhalt wägen, den letzteren herausbürsten, um darauf den leeren Tiegel zu wägen. Nur dann, wenn die Tiegelwand mit dem Inhalt zusammenschmilzt, ist dies nicht zugänglich. Andererseits schmilzt häufig etwas aus der Muffel mit dem Tiegel zusammen und befürwortet das erstgenannte Verfahren, das ein Glühen des leeren Tiegels (5 Minuten) unnötig macht.

Platintiegel haben den Vorzug, daß man ihr Leergewicht als konstanten Wert einsetzen kann. Sie dürfen im Rahmen dieser Verfahren nicht zum Glühen von Sulfiden, z. B. Kupfersulfid benutzt werden. Sie sind auch sehr empfindlich gegen leuchtende Flamme und dürfen deshalb auch nicht mit dem blauen Kegel im Inneren der Gasflamme in Berührung kommen. Es bildet sich sonst Platinkohlenstoff, und der Tiegelboden wird brüchig. Dies gilt auch für das Erhitzen in der Muffel, weil Chamotte durchlässig ist, auch die Muffel meist Risse hat.

f) Exsikkatoren sollen die zu wägenden Niederschläge trocken halten. Man setzt die Tiegel warm ein und läßt sie mindestens 10 Minuten, aber jedenfalls bis zur Abkühlung auf Zimmertemperatur darin.

g) Das Auflösen muß wegen der unangenehmen Gase immer unter dem Abzuge geschehen. Dies ist auch unbedingt erforderlich, wenn mit Salpetersäure oder Kaliumchlorat oder Brom oxydiert wird, oder Flußsäure zur Anwendung kommt.

h) Das Einsetzen der Tiegel in die Muffel und ebenso das Herausnehmen soll bei kalter oder schwach erhitzter Muffel geschehen, um bequem und sicher mit der Zange arbeiten zu können. Beim Aufschließen vermeidet man auch auf diese Weise ein Überschaümen infolge starker Kohlensäureentwicklung. Das Anheizen der Muffel muß langsam erfolgen und erfordert etwa 10 Minuten, ebenso das Abkühlen.

i) Man soll ein Becherglas womöglich ohne Anwendung des Glasstabes entleeren. Man muß dann den Ausguß mit Fett bestreichen. Bei Porzellanschalen kann man allerdings den Glasstab nicht entbehren.

k) Chamäleonlösung und Molybdänlösung müssen geschützt vor dem Lichte aufbewahrt werden, am besten in Flaschen, die mit Papier beklebt oder aus dunklem Glase gefertigt sind und in einem Holzkasten stehen (Abb. 1). Dies gilt auch von Salpetersäure, die zum Titrieren gebraucht wird.

l) Man vermeide es, Reagenzien aus den Meßgläsern in die Reagensflaschen zurückzugießen. Der Verlust ist nicht so schwerwiegend wie die Gefahr, daß durch Verwechslung der ganze Inhalt der Reagensflasche entwertet wird und zu Irrtümern führen kann. Man klemmt beim Ausgießen den Flaschenstopfen zwischen die Finger (legt ihn nicht auf den Tisch).

m) Man beschleunigt die Verbrennung des Filters im Tiegel durch Schrägstellen des letzteren unter Anlehnen des Deckels, so daß ein Luftstrom in den Tiegel geführt wird. So lange die Kohlenwasserstoffe brennen, zieht man die Flamme fort. Um Verstaubungsverlusten vorzubeugen, setzt man das Filter noch feucht, mit der Spitze nach oben ein; muß allerdings bei Porzellantiegeln erst vorsichtig bei geringer Temperatur trocknen, um ein Springen zu verhüten.

n) Ein Absetzenlassen des Niederschlags beschleunigt immer das Filtrieren und gewährleistet besseres Auswaschen. Läuft ein Niederschlag trübe, so gibt man das Filtrat wieder auf und erreicht es meist, daß sich die Filterporen schließen und das Durchlaufen aufhört.

o) Das Gewicht der Filterasche braucht im allgemeinen wegen seiner Geringfügigkeit nicht berücksichtigt zu werden. Sollte es notwendig sein, so findet man es auf den Umschlägen der Filterpäckchen angegeben.

p) Probegut. Man verwendet bei Roheisen und Gußeisen meist gut durcheinander gemischte Bohrspäne. Wegen der großen Verschiedenheiten in den einzelnen Querschnittsteilen muß man es sich zur Regel machen, durch und durch zu bohren. Man bohrt auf einer Papierunterlage. Die an der Oberfläche gewonnenen Späne sind durch Rost usw. verunreinigt und müssen verworfen werden. Weißes Roheisen läßt sich nicht bohren. Man muß an verschiedenen Stellen Stücke abschlagen und im sogenannten Diamantmörser¹⁾ zerkleinern. Koks wird in einer Mühle²⁾ zerkleinert oder auch in einem gewöhnlichen Porzellanmörser von etwa 25 cm Ø.

¹⁾ Es sind dies Stahlmörser bestimmter Bauart, die in jeder Preisliste einer Apparatenhandlung abgebildet sind. Man wähle einen Pistilldurchmesser von nicht unter 25 mm.

²⁾ Auch von dieser gilt dasselbe.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Chemisch-technische Untersuchungsmethoden

Unter Mitwirkung bekannter Fachmänner herausgegeben von
Dr. Georg Lunge, emer. Professor der technischen Chemie am Eidgenössischen Polytechnikum in Zürich, und **Dr. Ernst Berl**, Privatdozent, Chemiker der Fabrique de Soie artificielle de Tubize, Belgien.

Sechste, vollständig umgearbeitete und vermehrte Auflage.

In vier Bänden.

- I. Band. 1910. 693 Seiten Text, 72 Seiten Tabellenanhang. Mit 163 Textfiguren. Preis M. 18.—; in Halbleder gebunden M. 20.50.
II. Band. 1910. 885 Seiten Text, 8 Seiten Tabellenanhang. Mit 138 Textfiguren. Preis M. 20.—; in Halbleder gebunden M. 22.50.
III. Band. 1911. 1044 Seiten Text, 24 Seiten Tabellenanhang. Mit 150 Textfiguren. Preis M. 22.—; in Halbleder gebunden M. 24.50.
IV. Band. 1911. 1063 Seiten Text, 58 Seiten Tabellenanhang. Mit 56 Textfiguren. Preis M. 24.—; in Halbleder gebunden M. 26.50.

Inhalt der 6. Auflage:

- I. Band: Allgemeiner Teil; Technische Gasanalyse; Untersuchung der festen Brennstoffe; Fabrikation der schwefligen Säure; Salpetersäure und Schwefelsäure; Sulfat- und Salzsäurefabrikation; Fabrikation der Soda; Die Industrie des Chlors; Kalisalze; Verflüssigte und komprimierte Gase.
- II. Band: Cyanverbindungen; Ton; Tonwaren und Dachschiefer; Tonerdepräparate; Glas; Die Mörtelindustrie (Zement); Trink- und Brauchwasser; Wasser für technische Zwecke; Abwässer, Boden; Luft; Eisen; Metalle außer Eisen, Metallsalze; Calciumcarbid und Acetylen.
- III. Band: Künstliche Düngemittel; Futterstoffe; Explosivstoffe; Zündwaren; Gasfabrikation, Ammoniak; Industrie des Steinkohlenteers; Petroleum, andere Mineralöle, konsistente Fette, Paraffin, Ceresin, Schmiermittel; Öle, Fette, Wachse, spezielle Methoden der Ölindustrie, Seifenfabrikation, Kerzenfabrikation, Glycerin-Harze, Drogen, Galenische Präparate; Kautschuk, Guttapercha; Ätherische Öle; Organische Präparate.
- IV. Band: Zucker; Stärke, Dextrin usw.; Spiritus; Branntwein und Liköre, Essig; Wein; Bier; Gerbstoffe; Leder; Papier; Tinte; Weinsäure, Weinstein und Zitronensäure; Anorganische Farbstoffe; Organische Farbstoffe und deren Ausgangsprodukte, Prüfung der Gespinnstfasern, Appreturen.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Handbuch der Eisen- und Stahlgießerei. Unter Mitwirkung hervorragender Fachleute herausgegeben von Dr.-Ing. C. Geiger. I. Band: Grundlagen. Mit 151 Figuren im Text und auf 5 Tafeln. In Leinwand gebunden Preis M. 20.—.

Der zweite Band ist in Vorbereitung und wird ein Bild des Betriebes der Eisen- und Stahlgießereien mit den darin benötigten Öfen und Apparaten, sowie Erläuterungen über Herstellung der Modelle und Formen, über Gattieren, Schmelzen, Gießen und Behandlung der Gußwaren zwecks Veredlung bringen. — Ein dritter Band soll sich mit dem Bau von Gießereianlagen, der Kalkulation der Gußwaren und der Organisation von Gießereien beschäftigen. Damit wird das Werk vollständig vorliegen.

Grundzüge des Eisenhüttenwesens. Von Dr.-Ing. Th. Geilenkirchen. In drei Bänden. I. Band: Allgemeine Eisenhüttenkunde. Mit 66 Textabb. u. 5 Tafeln. In Leinwand gebunden Preis M. 8.—.

Der zweite und dritte Band des Werkes, die mit möglichster Beschleunigung folgen sollen, werden die Metallurgie des Eisens bzw. seine mechanische Weiterverarbeitung behandeln.

Handbuch der Metallhüttenkunde. Von Königl. Oberbergrat Prof. Dr. Carl Schnabel. Zwei Bände. I. Band. Dritte Auflage. (In Vorbereitung.) II. Band. Zweite Auflage. Mit 534 Abbildungen im Text. Preis M. 22.—; gebunden M. 24.—.

Lehrbuch der allgemeinen Hüttenkunde. Von Dr. Carl Schnabel, Königl. Oberbergrat und Professor. Zweite Auflage. Mit 718 Textfiguren. Preis M. 16.—; in Leinwand gebunden M. 17.40.

Lehrbuch der Bergbaukunde mit besonderer Berücksichtigung des Steinkohlenbergbaues. Von Prof. F. Heise, Bochum und Prof. F. Herbst, Aachen.

Erster Band: Gebirgs- und Lagerstättenlehre. — Das Aufsuchen der Lagerstätten (Schürf- und Bohrarbeiten). — Gewinnungsarbeiten. — Die Grubenbaue. — Grubenbewetterung. — Dritte, verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 529 Textfiguren u. 2 farbigen Tafeln. In Leinwand geb. Preis M. 12.—.

Zweiter (Schluß-) Band: Grubenausbau. — Schachtabteufen. — Förderung. — Wasserhaltung. — Grubenbrände, Atmungs- und Rettungsgeräte. Zweite, verbesserte und vermehrte Auflage. Mit 596 Textfiguren. In Leinwand gebunden Preis M. 12.—.

Kurzer Leitfaden der Bergbaukunde. Von F. Heise, Professor und Direktor der Bergschule zu Bochum und F. Herbst, Professor an der Technischen Hochschule zu Aachen. Mit 334 Textfiguren. In Leinwand gebunden Preis M. 6.—.

Chemiker-Kalender. Ein Hilfsbuch für Chemiker, Physiker, Mineralogen, Industrielle, Pharmazeuten, Hüttenmänner usw. Herausgegeben von Dr. Rudolf Biedermann. Erscheint alljährlich! In zwei Bänden. In Leinwand gebunden Preis zusammen M. 4.40. In Leder gebunden Preis zusammen M. 5.40.

Die Wärmebehandlung der Werkzeugstähle. Autorisierte deutsche Bearbeitung der Schrift „The heat treatment of tool steel“ von Harry Brearley, Sheffield, von Dr.-Ing. Rudolf Schäfer. Mit 199 Figuren. In Leinwand gebunden Preis M. 8.—.

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 Joseph W. Richards. Übers. nach d. 2. Auflage von Prof. Dr. Bernhard Neumann, Darmstadt, und Dr.-Ing. Peter Brodal, Christiania.
Preis M. 22.—; in Leinwand gebunden M. 23.—.

Probenahme und Analyse von Eisen und Stahl. Hand- und Hilfsbuch für Eisenhütten-Laboratorien von Prof. Dipl.-Ing. O. Bauer und Dipl.-Ing. E. Deiß, am Kgl. Materialprüfungsamt zu Groß-Lichterfelde W. Mit 128 Textabbildungen.
In Leinwand geb. Preis M. 9.—.

Handbuch der Materialienkunde für den Maschinenbau. Von Dr.-Ing. A. Martens, Geh. Oberregierungsrat, Direktor des Kgl. Materialprüfungsamts, Groß-Lichterfelde. Zweiter Teil: Die technisch wichtigen Eigenschaften der Metalle und Legierungen. Hälfte A: Die wissenschaftlichen Grundlagen für das Studium der Metalle und Legierungen. Metallographie. Von Prof. E. Heyn. Mit 489 Abbildungen im Text und 19 Tafeln.
In Leinwand gebunden Preis M. 42.—.

Die Praxis des Eisenhüttenchemikers. Anleitung zur chemischen Untersuchung des Eisens und der Eisenerze. Von Dr. Carl Krug, Dozent an der Kgl. Bergakademie zu Berlin. Mit 31 Textfiguren.
In Leinwand gebunden Preis M. 6.—.

Chemische Untersuchungsmethoden für Eisenhütten und deren Nebenbetriebe. Eine Sammlung praktisch erprobter Arbeitsverfahren. Von Ing.-Chemiker Albert Vita und Dr. phil. Carl Massenez. Mit 26 Textfiguren. In Leinwand gebunden M. 4.—.

Die praktische Nutzenanwendung der Prüfung des Eisens durchätzverfahren und mit Hilfe des Mikroskopes. Kurze Anleitung für Ingenieure, insbesondere Betriebsbeamte. Von Dr.-Ing. E. Preuß, Darmstadt. Mit 119 Textfiguren.
Kartonierte Preis M. 3.60.

Die Lötrohranalyse. Anleitung zu qualitativen chemischen Untersuchungen auf trockenem Wege. Von Dr. J. Landauer, Braunschweig. Dritte, verb. und verm. Auflage. Mit 30 in den Text gedruckten Figuren.
In Leinwand gebunden Preis M. 6.—.

Die Lötrohrprobierkunde. Anleitung zur qualitativen und quantitativen Untersuchung mit Hilfe des Lötrohres. Von Professor Dr. C. Krug, Dozent an der Kgl. Bergakademie zu Berlin. Mit 2 Figurentafeln.
In Leinwand gebunden Preis M. 3.—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.

Verlag von Julius Springer in Berlin.

Lehrbuch der Thermochemie und Thermodynamik. Von Professor Dr. Otto Sackur, Breslau. Mit 46 Figuren im Text. Preis M. 12.—; in Leinwand gebunden M. 13.—.

Praktikum der Elektrochemie. Von Professor Dr. Franz Fischer, an der Kgl. Techn. Hochschule Berlin. Mit 40 Textfiguren. In Leinwand gebunden Preis M. 5.—.

Quantitative Analyse durch Elektrolyse. Von Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Alexander Classen (Aachen). Fünfte, neu bearb. Auflage. Unter Mitwirkung von H. Cloeren. Mit 54 Textabbildungen und 2 Tafeln. In Leinwand gebunden Preis M. 10.—.

Praktikum der quantitativen anorganischen Analyse. Von Professor Dr. Alfred Stock und Privatdozent Dr. Arthur Stähler. Mit 37 Textfiguren. In Leinwand gebunden Preis M. 4.—.

Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen. Vierte, umgearbeitete und vermehrte Auflage. Unter Mitwirkung zahlreicher Physiker und Chemiker und mit Unterstützung der Königl. Preuß. Akademie der Wissenschaften herausgegeben von Dr. Richard Börnstein, Professor der Physik an der Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin, und Dr. Walther A. Roth, a. o. Professor der physikalischen Chemie an der Universität zu Greifswald. Mit dem Bildnis H. Landolts. In Moleskin gebunden Preis M. 56.—.

Lehrbuch der analytischen Chemie. Von Dr. H. Wölbling. Dozent an der Kgl. Bergakademie zu Berlin. Mit 83 Textfiguren und 1 Löslichkeitstabelle. Preis M. 8.—; in Leinwand gebunden M. 9.—.

Grundriß der anorganischen Chemie. Von F. Swarts, Professor an der Universität Gent. Autoris. Übers. von Dr. Walter Cronheim, Privatdozent an der Kgl. Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin. Mit 82 Textfiguren. Preis M. 14.—; in Leinwand gebunden M. 15.—.

Die Messung hoher Temperaturen. Von G. K. Burgess und H. Le Chatelier. Nach der dritten amerikanischen Auflage übersetzt und mit Ergänzungen versehen von Professor Dr. G. Leithäuser, Hannover. Mit 178 Textfiguren. Preis M. 15.—; in Leinwand gebunden M. 16.—.

Der basische Herdofenprozeß. Eine Studie von Carl Dichtmann, Ingenieur-Chemiker. Mit 32 in den Text gedruckten Figuren. Preis M. 7.—; in Leinwand gebunden M. 8.—.

Zu beziehen durch jede Buchhandlung.