Leitfaden
für
Eisenhütten - Laboratorien
von
A. Ledebur
9. Auflage

Friedr. Vieweg & Sohn
Braunschweig

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0001-8
DFG

Dv 4313 9

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0002-3
DFG

UNIVERSITÄTSBIBLIOTHEK
– Med.-Naturwiss. Abt. –
DÜSSELDORF
V 4337

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0003-9
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0004-5
DFG

LEITFADEN

FÜR

EISENHÜTTEN-LABORATORIEN

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0005-1
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0006-7
DFG

LEITFADEN

FÜR

EISENHÜTTEN-LABORATORIEN

VON

A. LEDEBUR

WEIL. GEH. BERGRAT UND PROFESSOR AN DER KÖNIGLICHEN
BERGAKADEMIE ZU FREIBERG IN SACHSEN

NEUNTE NEU BEARBEITETE AUFLAGE

VON

W. HEIKE

A. O. PROFESSOR AN DER KÖNIGLICHEN BERGAKADEMIE
ZU FREIBERG IN SACHSEN

MIT 26 IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN ABBILDUNGEN

BRAUNSCHWEIG

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDR. VIEWEG & SOHN

1911

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf

urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0007-2

DFG

Alle Rechte,
namentlich das Recht der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten.

Copyright, 1911, by Friedr. Vieweg & Sohn,
Braunschweig, Germany.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0008-8
DFG

VORWORT ZUR ACHTEN AUFLAGE.

Einem von dem Verfasser des Buches während der letzten Zeit seines Lebens geäußerten Wunsche entsprechend, haben die Hinterbliebenen meines lieben ehemaligen Chefs mich ersucht, den Leitfaden für Eisenhütten-Laboratorien neu herauszugeben, und ich habe der ehrenvollen Aufforderung gern Folge geleistet.

Ledeburs Leitfaden hat sich von jeher in den Kreisen der Fachgenossen der größten Beliebtheit zu erfreuen gehabt und ist fast ausschließlich in den Eisenhütten-Laboratorien im Gebrauche gewesen. Meine Aufgabe ist also verhältnismäßig leicht und wird erfüllt sein, wenn es mir gelingt, dem Buche seine alten Freunde zu erhalten.

Einige Verfahren mußten, dem neuesten Stande der Forschung und den von mir gesammelten Erfahrungen entsprechend, ganz oder zum Teil verändert werden, z. B. die Titerstellung der Chamäleonlösung, das von Knorresche Persulfatverfahren, die Phosphor-, die Schultesche Schwefel-, die Nickel- und die Wolframbestimmung; einige Bestimmungen, die dem Eisenhüttenchemiker häufiger begegnen, sind ganz neu aufgenommen worden, wie die Bestimmung der Feuchtigkeit in Erzen, die der Phosphorsäure im Thomasmehl und die direkte Bestimmung der Tonerde, und ferner sind zwei Schnellbestimmungen für Mangan und Chrom im Eisen neu beschrieben worden. Dann habe ich, der Bedeutung der Probenahme Rechnung tragend, diesem Abschnitte eine größere Ausführlichkeit gegeben.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0009-6

Ich habe übrigens den alten Grundsatz Ledeburs befolgt und nur solche Verfahren empfohlen, die durch eingehende Prüfung für gut befunden sind und bei den Übungen im Eisenhütten-Laboratorium der Königlichen Bergakademie sich schon längere oder kürzere Zeit bewährt haben.

Freiberg in Sachsen, im März 1908.

W. Heike.

VORWORT ZUR NEUNTEN AUFLAGE.

Wiederum hat die neunte Auflage gegenüber der achten manche Veränderungen aufzuweisen, indem einige Bestimmungsverfahren neu hinzugekommen, einige umgearbeitet worden sind. Zu den neu aufgenommenen Verfahren gehören die Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen durch Verbrennung im elektrischen Ofen mittels Sauerstoffs, die des Stickstoffs im Eisen, die des Zinns im Weißblech, die direkte Bestimmung des Graphits und die maßanalytische Schwefelbestimmung im Eisen. Weiter möge der Leser besonders die Zusätze und Veränderungen beachten, welche folgende Teile erfahren haben: die Titerstellung der Chamäleonlösung für die Bestimmung des Eisens, die Bestimmung des Arsens in Erzen, des Mangans im Eisen nach Smith, sowie des Chroms und Wolframs im Eisen.

Freiberg in Sachsen, im Oktober 1911.

W. Heike.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0010-8 DFG

INHALTSVERZEICHNIS.

Seite

I. Die Untersuchungen der Erze 1
1. Die Vorbereitung des Erzes für die chemische Untersuchung . . 1
a) Das Probenehmen 1
b) Das Trocknen der Probe 5
c) Das Auflösen 5
2. Qualitative Prüfung 8
A. Allgemeine Bemerkungen 8
B. Die Prüfung auf trockenem Wege 9
a) Die Prüfung auf Kupfer 9
b) Die Prüfung auf Schwefel 9
c) Die Prüfung auf Mangan 10
d) Die Prüfung auf Titan 10
e) Die Prüfung auf Chrom 10
f) Die Prüfung auf Arsen 11
C. Die Prüfung auf nassem Wege 11
a) Die Prüfung auf Phosphor, Antimon, Blei, Kupfer, Zink (Nickel, Kobalt) 11
b) Die Prüfung auf Baryum und Strontium 16
c) Die Prüfung auf Chrom 17
d) Die Prüfung auf Vanadin 17
3. Die quantitative Untersuchung 18
A. Allgemeine Bemerkungen 18
B. Die Bestimmung einzelner Körper 18
a) Die Bestimmung der Feuchtigkeit 18
b) Die Bestimmung des Eisens 18
α) Zinnchlorürverfahren 19
β) Chamäleonverfahren 25
c) Die Bestimmung des Mangans 31
α) Das Verfahren von Volhard-Wolff 31
β) Das Persulfatverfahren für Manganerze 37
d) Die Bestimmung des Phosphors 40
α) Bestimmung in arsen- und titanfreien Erzen 40
αα) Verfahren von Emmerton 40
ββ) Verfahren von Meinecke 43
γγ) Magnesiaverfahren 44
β) Bestimmung in arsenreichen Erzen 46
γ) Bestimmung in titanhaltigen Erzen 47
e) Die Bestimmung des Arsens 47
f) Die Bestimmung des Schwefels 49
g) Die Bestimmung der Kieselsäure 51

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0011-3
DFG

Seite
h) Die Bestimmung der Titansäure 52
i) Die Bestimmung des Chroms 55
k) Die Bestimmung des Vanadins 57
l) Die Bestimmung der Tonerde 59
m) Die Bestimmung der Kohlensäure 60
n) Die Bestimmung des Wassers und der organischen Körper . 61
C. Die Gesamtuntersuchung 62
a) Die Bestimmung der Kieselsäure, des Eisens, der Tonerde (Titansäure), des Phosphors, Mangans, der Kalkerde und Magnesia, wenn durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbare Körper, ferner Baryt, Strontian, Chrom, Zink, Nickel oder Kobalt nicht in solchen Mengen zugegen sind, daß ihre Anwesenheit Berücksichtigung erfordert. Acetatverfahren . 63
b) Abänderung des Verfahrens bei Gegenwart von Zink, auch Nickel und Kobalt 67
c) Abänderung des Verfahrens bei Gegenwart von Baryum und Strontium 70
d) Untersuchung von Erzen, welche Kupfer, Blei, Antimon, Arsen in bestimmbaren Mengen enthalten 72
e) Untersuchung chromhaltiger Erze 75
II. Die Untersuchung der Zuschläge 77
A. Allgemeine Bemerkungen 77
B Gang der Untersuchung 77
III. Die Untersuchung des Roheisens und schmiedbaren Eisens 78
1. Das Probenehmen 79
2. Das Auflösen 80
3. Die qualitative Prüfung 82
A. Allgemeine Bemerkungen 82
B. Gang der Untersuchung 82
4. Die quantitative Untersuchung 83
A. Allgemeine Bemerkungen 83
B. Gang der Untersuchung 84
a) Bestimmung des Kohlenstoffs 84
α) Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes 84
αα) Gewichtsanalytische Kohlenstoffbestimmung 84
Chromschwefelsäureverfahren nach Särnström . 85
Verbrennung des Eisens durch Sauerstoff im elektrischen Ofen 90
Chlorverfahren 95
ββ) Kolorimetrische Kohlenstoffbestimmung nach Eggertz und Spüller 100
β) Die Bestimmung des Graphits und der Temperkohle . . 103
γ) Die Bestimmung der Carbidkohle 105
δ) Die Bestimmung der Härtungskohle 106
b) Die Bestimmung des Siliciums 106
c) Die Bestimmung des Mangans 109
α) Die maßanalytische Manganbestimmung 109
Chloratverfahren nach Hampe und Ukena 109
Persulfatverfahren nach von Knorre 112
Volhard-Wolffs Verfahren 113
Verfahren von Procter Smith 114
β) Die kolorimetrische Manganbestimmung 117

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0012-9
DFG

Seite
d) Die Bestimmung des Phosphors 119
e) Die Bestimmung des Schwefels 123
α) Die kolorimetrische Schwefelbestimmung 123
Schwefelbestimmung nach Eggertz 123
Schwefelbestimmung nach Wiborgh 125
β) Die gewichtsanalytische Schwefelbestimmung 129
γ) Die maßanalytische Schwefelbestimmung 134
f) Die Bestimmung des Arsens 136
g) Die Bestimmung des Kupfers, Antimons (Arsens) 136
h) Die Bestimmung des Chroms 138
Chrombestimmung bei Abwesenheit von Wolfram, Vanadin und Molybdän 138
Chrombestimmung bei Anwesenheit von Wolfram . . . 140
Chrombestimmung bei Anwesenheit von Vanadin . . . 141
Chrombestimmung bei Anwesenheit von Molybdän . . . 142
i) Die Bestimmung des Nickels (Kobalts) 143
k) Die Bestimmung des Titans 145
l) Die Bestimmung des Wolframs 146
m) Die Bestimmung des Molybdäns 148
n) Die Bestimmung des Vanadins 149
o) Die Bestimmung des Zinns 150
Die Bestimmung des Zinns im Weißblech 152
p) Die Bestimmung des Aluminiums 153
q) Die Bestimmung des Sauerstoffs 154
r) Die Bestimmung des Stickstoffs 155
s) Die Bestimmung der mechanisch eingeschlossenen Schlacke im Schweißeisen 157
IV. Die Untersuchung der Schlacken 158
1. Das Probenehmen 158
2. Das Auflösen 159
3. Die qualitative Prüfung 160
4. Die quantitative Untersuchung 161
A. Die Bestimmung einzelner Körper 161
a) Die Bestimmung des Eisens 161
b) Die Bestimmung des Mangans 161
c) Die Bestimmung des Phosphors 161
Die Bestimmung der Phosphorsäure im Thomasmehl . . 162
α) der Gesamt-Phosphorsäure 162
β) der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure 163
d) Die Bestimmung des Schwefels 164
e) Die Bestimmung der Alkalien 167
f) Die Bestimmung des Vanadins 168
B. Die Gesamtuntersuchung 168
Tafel zur Berechnung der Analysen 171
Sachverzeichnis 172

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0013-5
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0014-1
DFG

I. Die Untersuchung der Erze.

Außer den eigentlichen Eisenerzen werden nicht selten Kiesabbrände verhüttet, welche ebenso wie jene der vorausgehenden chemischen Untersuchung unterzogen werden müssen; ebenso Manganerze (Braunstein, Wad, Manganit), falls man manganreiches Spiegeleisen oder Eisenmangane darzustellen beabsichtigt.

1. Die Vorbereitung des Erzes für die chemische Untersuchung.

a) Das Probenehmen[1]. Das Probenehmen ist eine Arbeit, die bezweckt, aus einer großen Menge angelieferten Erzes ein Muster von wenigen Kilogrammen zu gewinnen, das in seiner Zusammensetzung dem Durchschnitte der ganzen Erzlieferung entspricht. Daß das Ziel manchmal nur in beschränktem Maße zu erreichen ist, wird man einsehen, wenn man bedenkt, daß die einzelnen Teile des Erzes oft ganz verschiedene Zusammensetzung haben. Diese Verschiedenartigkeit tritt um so weniger hervor, je feinkörniger durchweg das Erz, und um so deutlicher, je mannigfaltiger der Zerkleinerungsgrad der Erzstücke ist. Nicht allein sind in dem letzten Falle die Erzbrocken in chemischer Beziehung voneinander verschieden, sondern ganz auffallend ist der Unterschied, der zwischen den Erzstücken und dem Erzklein besteht. Worin allerdings die größte Menge des auszubringenden Metalles enthalten ist, läßt sich nicht nach einer Regel angeben; je nach der Art des Erzes sind zuweilen die Brocken, zuweilen die feinen Teile reicher daran. Man muß sagen, daß hier ein voller Erfolg des Probenehmers beinahe unmöglich ist. Und doch hängt so außerordentlich viel von der Probenahme ab; Tausende von Mark kann man durch sie für die Gesellschaft, der man dient, gewinnen oder verlieren. In Erwägung dieses Umstandes werden auch gewöhnlich nur solche Herren als Probenehmer bestellt, die mit den Eigenschaften des Erzes durchaus vertraut sind.

[1]) Vgl. hierzu „Stahl und Eisen“ 1909, S. 850.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0015-6 DFG

Da die Art und Weise der Probenahme nicht immer dieselbe ist, so sind darüber gewöhnlich Vereinbarungen getroffen, damit Streitigkeiten vermieden werden. Eine genaue Regel läßt sich dafür nicht aufstellen; wohl aber können wir die Frage von allgemeinen Gesichtspunkten betrachten und gleichzeitig an einigen Beispielen sehen, wie die Probe genommen werden kann und in Wirklichkeit auch sehr häufig genommen wird.

Fast überall in Deutschland geschieht die Probenahme von Hand, nur in Amerika sind auch Maschinen dafür in Gebrauch, über deren Nutzen jedoch die Urteile auseinandergehen [1]). Gewöhnlich findet sie gleich an dem Landungsplatze der Schiffe oder auf dem Hüttenplatze bei dem Entleeren der Eisenbahnwaggons statt. Es ist ratsam, möglichst den verschiedensten Stellen der Ladung je eine große Schaufel voll Erz zu entnehmen. Werden Schiffskähne entladen, so liefert je nach der Größe der Ladung und der Gleichartigkeit des Erzes jedes zehnte, zwanzigste oder fünfzigste mit dem Krane aufgezogene Fördergefäß einen kleinen Beitrag zum Probegute. Immer muß natürlich darauf Bedacht genommen werden, daß das Verhältnis der Erzstücke zum Erzklein im Probegute annähernd dasselbe ist wie in der ganzen Ladung. Man ist hierbei lediglich auf ein Schätzen mit bloßem Augenmaß angewiesen, und das ist der wunde Punkt der Probenahme.

Steht das Erz in Eisenbahnwaggons auf dem Platze, so sucht man auch hier von verschiedenen Stellen Proben zu gewinnen, vermeidet es aber hier wie auch sonstwo, der Oberfläche Erz zu entnehmen, weil die oberen Schichten je nach der Witterung Feuchtigkeit aufnehmen oder abgeben können.

Vermeiden soll man ferner, soweit es möglich ist, Proben zu ziehen aus Erzhaufen, die schon auf dem Erdboden liegen, weil bei dem Herabwerfen eine noch größere Trennung der groben Stücke von dem Erzklein eintreten kann. Ist man dennoch dazu gezwungen, so verfährt man, wie bereits angegeben ist: man verschafft sich Erz von den verschiedensten Stellen, außer von der Oberfläche. Ein großes Hüttenwerk Westfalens geht, wie mir von befreundeter Seite mitgeteilt ist, in diesem Falle anders vor: dort wird aus dem aufgeworfenen Haufen ein Stück herausgeschnitten, gerade so, wie ein Stück aus einer Torte. Dem Innern des Haufens wird nun das Probegut entnommen (vgl. Fig. 1).

Fig. 1.

Handelt es sich bei Hüttenwerken, die mittels Drahtseilbahn direkt von der Grube nach der Hütte fördern, um eine Durchschnittsprobenahme, wie sie ständig zur Überwachung des Betriebes vorkommen, so wird drei bis vier Wochen lang jeden Tag aus einer bestimmten Anzahl

---

[1]) Über mechanische Probenehmer: Chem.-Ztg. 1899, S. 1058; „Stahl und Eisen“ 1903, S. 389.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0016-2 DFG

von Förderwagen, beispielsweise 20, Erz genommen, gewöhnlich aus jedem Gefäße eine kleine Schaufel voll. Die täglich gesammelten Erzmengen werden zu einem Haufen vereinigt, bis nach Verlauf von drei bis vier Wochen der Zeitpunkt gekommen ist, daraus in der später zu beschreibenden Weise die der Analyse zu unterwerfende Substanz zu gewinnen. Es braucht kaum erwähnt zu werden, daß bei dem langen Lagern an der Luft eine Wasserbestimmung nutzlos sein würde.

Allgemein kann gesagt werden, daß man sich bei der Probenahme um so größere Mühe geben muß, je ungleichartiger das Erz ist.

Je nach der Größe der Erzlieferung und der Beschaffenheit des Erzes ist die Menge des Probegutes kleiner oder größer; sie beträgt bei Eisenerzen bis zu 2 v. T. der Gesamtmenge, bei wertvolleren Erzen mehr, bisweilen bis zu 1 v. H. der Gesamtmenge. Die nun folgende Arbeit besteht darin, eine Verjüngung und Mischung des gesammelten Gutes herbeizuführen. Zu dem Ende werden zunächst die größeren Stücke bis auf halbe oder ganze Faustgröße zerschlagen. Dann wird das Ganze gemischt, indem das Erz auf einer Unterlage von gußeisernen Platten oder schmiedeeisernen Blechen zu einem kegelförmigen Haufen aufgeworfen und hierbei jede Schaufel über der Spitze des Kegels entleert wird. Noch ein- oder zweimal wird der Kegel in genau gleicher Weise umgesetzt und darauf die erste Verjüngung vorgenommen. Man plattet zu dem Zweck den Kegel ab, dabei das Erz von der Spitze aus nach allen Seiten gleichmäßig ausbreitend, teilt den Kegelstumpf nach zwei aufeinander senkrecht stehenden Durchmessern in vier Quadranten, beseitigt zwei sich gegenüberliegende und verwendet die übrigbleibenden zur Weiterverarbeitung (vgl. Fig. 2). Nunmehr wird mit Hilfe eines Stampfers eine weitere Zerkleinerung der Erzstücke bis auf Haselnuß- oder Walnußgröße vorgenommen. Wieder wird wie in der vorhin beschriebenen Weise gemischt und wieder die Probe verjüngt. Bei sehr viel Probematerial schließt sich hierauf eine dritte Verjüngung an, nachdem vielleicht noch ein- oder zweimal zum Kegel aufgeworfen ist. Bei weniger Probegut wird das Erz durch ein grobes Sieb[1]) geworfen, das auf dem Siebe Zurückbleibende aber weiter zerkleinert und in bekannter Weise gut in das Durchgegangene hineingemischt. Niemals darf das auf dem Siebe Zurückbleibende weggeworfen werden. So werden die Zerkleinerung und Mischung, ab und zu verbunden mit einer Verjüngung der Probe, fortgesetzt, bis die Korngröße gleich der einer Linse oder auch noch geringer ist.

Fig. 2.

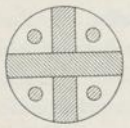
[1]) Gebräuchliche Siebnummern mit Maschenweite und Anzahl der Maschen auf 1 qcm nach Campredon, Guide practique de chimiste métallurgiste et de l'essayeur: Nr. I 20 mm Maschenweite, 0,25 pro Quadratzentimeter; Nr. II 10, 1; Nr. III 2, 25; Nr. IV 1, 100; Nr. V 0,66, 225; Nr. VI 0,40, 625.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0017-8 DFG

Stets muß man bedenken, daß die Mischung um so inniger ist, je feiner das Gut ist.

Abweichend von der hier beschriebenen Art und Weise wird die Verjüngung bisweilen anders ausgeführt: Man schneidet aus dem Kegelstumpfe nach zwei senkrecht zueinander liegenden Durchmessern mittels der Schaufel zwei Streifen heraus, nimmt aus der Mitte der übriggebliebenen Quadranten je eine weitere Erzmenge, vereinigt diese mit jenem und verfährt damit weiter nach dem vorhergehend Gesagten (vgl. Fig. 3).

Fig. 3.



Ich möchte allerdings jener Arbeitsweise vor dieser den Vorzug geben.

Die Probe wird nun soweit verkleinert, daß sie noch mehrere Kilogramm beträgt, gesiebt, das nicht Durchfallende im großen Stahlmörser gut zerkleinert und dann wieder gemischt. Ist das Erz sehr feucht, so ist es zweckmäßig, zuvor erst etwas zu trocknen. Schließlich soll das Erz durch ein Sieb mit etwa 100 Maschen auf 1 qcm vollständig hindurchgehen und die Menge soll noch einige Hundert Gramm betragen.

Dieses nun zum Schlusse überbleibende Probegut wird auf drei Gläser mit weitem Halse verteilt, indem man, bei dem ersten beginnend, die gefüllte Hand über die in einer Reihe stehenden Gläser hinwegführt. Jedes Glas soll etwa 100 bis 200 g fassen. Eins der Gläser erhält der Verkäufer, eins der Käufer, und das dritte bleibt verschlossen, mit den Siegeln beider Parteien versehen, stehen, um es möglicherweise für die Schiedsanalyse verwenden zu können. Der analysierende Chemiker hat dann im Achatmörser seine Probe zu einem zwischen den Fingern kaum fühlbaren Pulver zu zerreiben.

Wesentlich beschleunigt wird die Arbeit des Probenehmens, wenn Maschinen für die Zerkleinerung zur Verfügung stehen. Man zerdrückt dann zunächst die größeren Erzstücke in einem Steinbrecher oder Walzwerke und benutzt für die weitere Zerkleinerung Kollergänge, Kugelmühlen und Pochwerke [1]).

Auch gibt es für den besonderen Gebrauch im Laboratorium Vorrichtungen, mittels welcher man imstande ist, große Mengen Erz in kurzer Zeit zur Staubfeine zu zerkleinern. Ich muß allerdings diejenigen, die sich darüber näher unterrichten wollen, auf die Preislisten der Fabriken für Laboratoriumsbedarf verweisen. In der Praxis bewährt hat sich sehr gut die mechanische Reibvorrichtung von McKenna [2]) mit rotierender Reibschale und ebenfalls rotierendem Pistill. Ferner sind mir aus dem hiesigen Laboratorium für Hüttenkunde zwei Maschinchen bekannt, die ebenfalls vorzüglich arbeiten; das eine ist ein Steinbrecher kleinsten Formates und dient zur Vorzerkleinerung,

---

[1]) Siehe „Stahl und Eisen" 1909, S. 850.
[2]) Eng. and Mining Journ. 1900, S. 462.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0018-4 DFG

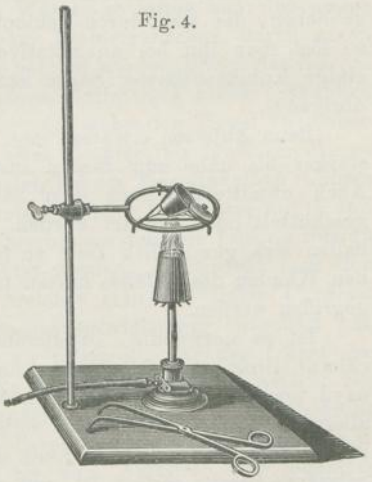
bei dem anderen wird das Erz zwischen zwei senkrecht stehenden, harten Eisenplatten zerrieben[1]).

b) Das Trocknen der Probe. Die Erze enthalten stets Feuchtigkeit. Bei großem Nässegehalte empfiehlt sich schon eine vorläufige Trocknung der rohen Erzprobe auf der Decke eines Ofens oder einem anderen warmen Orte, ehe die Zerkleinerung vorgenommen wird. Für alle quantitativen Bestimmungen muß alsdann die zerkleinerte Probe einer ferneren Trocknung im Luftbade bei 100 bis 110° C unterzogen werden, bis das Gewicht unverändert bleibt. Da manche Erze einen Teil ihres chemisch gebundenen Wassers schon in einer Temperatur entlassen, welche wenig über 110° C liegt, trage man Sorge, daß diese Temperatur beim Trocknen nicht überschritten werde.

An der Luft aber nehmen die Erze wieder Feuchtigkeit auf. Für sehr genaue Untersuchungen muß also die getrocknete Erzprobe im Exsikkator aufbewahrt werden. Häufig begnügt man sich jedoch, sie im Zimmer aufzubewahren und mit dem Feuchtigkeitsgehalte zu wägen, den sie hier bei längerem Stehen annimmt; wenn es erforderlich sein sollte, läßt sich dieser Feuchtigkeitsgehalt leicht durch erneutes Trocknen und Wägen ermitteln. Der Unterschied ist selten erheblich.

c) Das Auflösen. Viele Erzproben enthalten organische Beimengungen, welche teils schon der Gewinnungsstätte der Erze entstammen (Kohleneisensteine, Raseneerze und andere), teils aus dem Staube auf dem Lagerplatze aufgenommen wurden. Löst man ein solches Erz in Säuren, so hinterbleibt ein schwarz oder braun gefärbter Rückstand. Es ist daher zweckmäßig und für manche Untersuchungen (maßanalytische Eisenbestimmung, Phosphorbestimmung) sogar notwendig, diese organischen Beimengungen durch schwaches Rösten (Glühen) vor dem Auflösen zu zerstören. Man bedient sich hierzu eines ausreichend geräumigen Porzellantiegels, welchen man anfänglich, um ein Verstäuben des Erzes durch entwickelte Wasserdämpfe zu vermeiden, bedeckt hält, dann aber schräg stellt (Fig. 4), um der Luft tunlichst Zutritt zu gewähren. Eine Erhitzung bis zu dunkler

Fig. 4.



[1]) Lieferant ist F. W. Braun u. Co., San Francisco.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0019-2 DFG

Rotglut genügt zur Erreichung des Erfolges; starkes Glühen kann die spätere Auflösung des Erzes erschweren und ist deshalb zu vermeiden.

Nicht zulässig ist das Rösten, wenn in dem Erze Körper bestimmt werden sollen, welche ganz oder teilweise dabei verflüchtigt werden können (Wasser, Kohlensäure, Schwefel, Arsen); liegt ein solcher Fall nicht vor, so ist das Rösten stets empfehlenswert, wenn das zu untersuchende Erz noch unbekannt ist und die Anwesenheit organischer Körper zu Mißerfolgen führen würde.

Stets aber wird erst die bereits abgewogene Probe dem Rösten unterzogen.

Zum Auflösen des Erzes benutzt man stärkste Salzsäure (1,19 spez. Gewicht). Durch andere Säuren (Salpetersäure, Schwefelsäure) würden die meisten Erze nur unvollkommen zersetzt werden. Man gebraucht für 1 g oder weniger Erz etwa 12 ccm Salzsäure, für jedes Gramm Erz mehr 6 bis 8 ccm. Bei sehr schwer löslichen Erzen kann es indes vorkommen, daß man gezwungen ist, nach einiger Zeit noch einige Kubikzentimeter Säure hinzuzufügen.

Soll auf das Auflösen später unmittelbar ein Einengen zur Verjagung des Säureüberschusses folgen, so kann bei leicht löslichen Erzen (Spateisenstein, Sphärosideriten, Brauneisenerzen) eine Porzellanschale zum Auflösen verwendet werden; für schwerer lösliche Erze, welche längere Zeit der Einwirkung der Säure preisgegeben werden müssen, ist ein enges Becherglas geeigneter. War an der Wand des zum Rösten der Erzprobe benutzten Porzellantiegels ein kleiner Rest haften geblieben, der sich durch Beklopfen des Tiegels nicht entfernen läßt, so löst man ihn bei quantitativen Untersuchungen im Tiegel durch einige Kubikzentimeter Säure auf und vereinigt die Lösung mit der übrigen [1]).

Beim Auflösen erwärmt man die Probe anfänglich mäßig, später stärker bis nahe zum Sieden unter öfterem Schütteln oder Rühren. Auch unmittelbar nach dem Säurezusatz muß die Probe gut umgeschüttelt oder gerührt werden. Versäumt man diese Maßregel, so ballen sich gewöhnlich Teile zu festen Stücken zusammen, welche an den Wänden des Gefäßes haften und von der Säure nur schwierig angegriffen werden.

Ist es notwendig, oxydierende Zusätze (Salpetersäure, Kaliumchlorat, Brom) zu geben, sei es, um vorhandenes Eisenoxydul in Eisenoxyd umzuwandeln, sei es, um Verbindungen, welche von Salzsäure allein nicht gelöst werden, zu zerlegen (z. B. Kiese), so wird der Zusatz in der Regel erst gegeben, wenn die Hauptmenge des Erzes durch die Salzsäure bereits zerlegt ist und eine fernere Einwirkung dieser Säure erfolglos bleibt. Eine Ausnahme findet statt, wenn der Zusatz zugleich

---

[1]) Wenig empfehlenswert für diesen Zweck ist die Benutzung eines Haarpinsels, in welchem fast stets kleine Mengen des Erzes haften bleiben.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0020-3 DFG

den Zweck hat, das Entweichen flüchtiger Verbindungen (z. B. von Arsenchlorür) durch Umwandlung in weniger flüchtige zu verhindern.

Verfährt man in der beschriebenen Weise, so ist das Erz meistens nach längstens einstündiger Einwirkung so weit zersetzt, daß nur noch ein weißer, größtenteils aus Kieselsäure bestehender Rückstand sich am Boden des Lösungsgefäßes befindet. Bei Bestimmungen von Eisen, Mangan, Phosphor pflegt man in diesem Falle die Lösung als beendet zu betrachten. Immerhin enthält jener Rückstand neben Kieselsäure fast immer noch kleine Mengen von Tonerde, auch wohl von Eisenoxyd, und für genaue quantitative Bestimmung empfiehlt es sich daher, ihn durch Behandlung in anderer Weise aufzuschließen. Notwendig ist dieses Verfahren stets dann, wenn er rötlich oder schwärzlich gefärbt ist, ein sicheres Zeichen, daß noch Eisen oder sonstige Bestandteile ungelöst geblieben waren. Man kann in verschiedener Weise dabei verfahren. Wenn die Gegenwart kleiner Mengen Flußsäure in der Lösung nicht nachteilig ist, z. B. bei der maßanalytischen Bestimmung des Eisens oder Mangans, so kann man häufig zum Ziele gelangen, wenn man einige Tropfen Flußsäure zusetzt und damit noch kurze Zeit erhitzt. Geht man mit dem Flußsäurezusatze sparsam zu Werke, so wird das Becherglas, in dem man die Lösung bewirkt, kaum merklich angegriffen.

Ist die Anwendung von Flußsäure nicht tunlich, z. B. wenn auch der Kieselsäuregehalt bestimmt werden soll, so gießt man die über dem Rückstande stehende klare Flüssigkeit ab, spritzt den Rückstand auf ein kleines Filter, wäscht mit kaltem Wasser so lange aus, bis einige Tropfen des Durchlaufenden in einem Probierröhrchen durch einen Tropfen Silbernitratlösung nicht mehr getrübt werden, bringt das feuchte Filter, mit der Spitze nach oben, in einen Platintiegel, glüht, anfänglich bei aufgelegtem Deckel, später im schräg stehenden Tiegel (wie oben Fig. 4), bis alle Kohle verbrannt ist, setzt die vier- bis fünffache Menge Natriumkaliumcarbonats hinzu, schmelzt, bis der Tiegelinhalt in ruhigen Fluß gekommen ist, löst die erkaltete Schmelze in Wasser auf[1]) und säuert mit Salzsäure an. Soll die hierbei entstehende Lösung nur zu maßanalytischen Bestimmungen benutzt werden, so bewirkt man den Säurezusatz in einem Becherglase, welches man mit einem Uhrglase bedeckt hält, bis die heftige Kohlensäureentwickelung aufgehört hat, worauf man die Flüssigkeit, ohne zu filtrieren, mit der früher gewonnenen Lösung vereinigt; will man dagegen gewichtsanalytische Bestimmungen ausführen, so muß zunächst die Kieselsäure vollständig abgeschieden werden. Man gibt zu diesem Zwecke den Säurezusatz in eine Porzellanschale, welche man bis zum Aufhören der lebhaften

[1]) Das Auflösen der Schmelze aus dem Tiegel geht in der Regel leicht vonstatten, wenn man sie nach dem Erstarren nochmals im Tiegel erhitzt, bis sie äußerlich zu schmelzen beginnt, und dann abkühlen läßt. Bei gelindem Drücken des Tiegels löst sie sich dann gewöhnlich vollständig ab.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0021-9 DFG

Kohlensäureentwickelung mit einem Trichter bedeckt hält, dessen Rand einen etwas kleineren Durchmesser besitzt als der Rand der Schale. Später entfernt man den Trichter, spült seine Innenseite mit Wasser ab und dampft nun auf dem Sand- oder Wasserbade die Lösung zur vollständigen Trockne ein. Der Rückstand wird alsdann mit konzentrierter Salzsäure befeuchtet und kurze Zeit gelinde erwärmt; dann fügt man Wasser hinzu und trennt durch Filtrieren und Auswaschen die zurückbleibende Kieselsäure von den übrigen, in Lösung gegangenen Körpern[1]). Die Lösung wird entweder mit der Hauptlösung des Erzes vereinigt oder auch für sich verarbeitet, falls die reichliche Menge anwesender Alkalisalze dieses nicht tunlich erscheinen lassen sollte. Näheres hierüber ist bei der Beschreibung der einzelnen Verfahren mitgeteilt.

Nur in einzelnen, später besonders erwähnten Fällen ist es rätlich oder notwendig, das Erz, ohne es zuvor mit Säure behandelt zu haben, sofort durch Schmelzen aufzuschließen.

2. Die qualitative Prüfung.

A. Allgemeine Bemerkungen. Von den Körpern, welche die Chemie uns kennen lehrt, kann in den Eisen- und Manganerzen nur eine verhältnismäßig geringe Zahl in solchen Mengen auftreten, daß das Verhalten des Erzes bei der Verhüttung oder die Brauchbarkeit des erzeugten Eisens dadurch beeinflußt werden könnte. Zu den Körpern, auf welche man bei gewöhnlichen Untersuchungen von Eisenerzen kaum jemals zu prüfen braucht, gehören z. B. Gold, Silber, Platin, Quecksilber, Wismut, Zinn, Cadmium u. a. m. Andere Körper dagegen, insbesondere Kieselsäure, Tonerde, Kalkerde, Magnesia, sind fast immer in kleineren oder größeren Mengen zugegen, und der Gang der quantitativen Untersuchung des Erzes gestaltet sich nicht wesentlich anders, wenn auch einmal einer oder der andere davon fehlen sollte. Es ist deshalb nicht erforderlich, ihre An- oder Abwesenheit durch eine qualitative Vorprüfung besonders nachzuweisen. Daher läßt sich die qualitative Prüfung der Erze erheblich vereinfachen. Statt den Gang der Untersuchung eines gänzlich unbekannten Körpers zu verfolgen, prüft man durch besondere Verfahren der Reihe nach auf die einzelnen Körper, welche überhaupt vorkommen können, und deren Anwesenheit nicht etwa bei der quantitativen Untersuchung sich von selbst ergibt, und man ist dadurch imstande, in wenigen Stunden sich ein ausreichend genaues Bild von der Zusammensetzung des Erzes zu verschaffen. Zweckmäßig ist eine solche qualitative Prüfung in allen den Fällen, wo ein noch unbekanntes Erz zur Untersuchung vorliegt, dessen

[1]) Vgl. unter 4 g: Die Bestimmung der Kieselsäure.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0022-5 DFG

Verwendbarkeit durch die Anwesenheit bestimmter Körper (Antimon, Zink, Blei, Schwefel, Titan, Chrom u. a. m.) nicht unerheblich beeinflußt werden kann.

Man prüft teils auf trockenem, teils auf nassem Wege. Die Prüfung auf trockenem Wege (in der Bunsen- oder Lötrohrflamme) wird am zweckmäßigsten vorgenommen, während man die für die Prüfung auf nassem Wege bestimmte Probe mit Säure auf dem Sandbade erhitzt.

B. Die Prüfung auf trockenem Wege. Nicht alle Körper, welche sich auf trockenem Wege mit Leichtigkeit finden lassen, wenn sie in reichlicher Menge in einem Minerale, Erze oder einer sonstigen Verbindung auftreten, sind in Eisenerzen ohne zuvorige Abscheidung auf nassem Wege nachweisbar. Ihre Anwesenheit wird hier der Beachtung durch den Umstand entzogen, daß sie überhaupt nur in verhältnismäßig kleinen Mengen auftreten können, wenn das Erz noch als Eisenerz gelten soll, und daß für die Probe auf trockenem Wege wenige Milligramm des zu untersuchenden Körpers genügen müssen. Hierher gehören insbesondere Blei, Antimon, Zink; auch Baryum und Strontium lassen sich gewöhnlich nicht ohne weiteres finden, da ihre Anwesenheit leicht durch den Kalkerdegehalt der Erze verdeckt wird.

a) Die Prüfung auf Kupfer. Man befeuchtet die zu untersuchende Probe mit so viel Salzsäure von 1,124 spez. Gew., daß ein dicker Brei entsteht, nimmt davon mit dem zu einem Häkchen umgebogenen, zuvor in der Bunsenflamme ausgeglühten Ende[1]) eines Platindrahtes so viel auf, als daran haften will, und bringt es in die Spitze der Lötrohrflamme oder in den Rand einer Bunsenflamme. Eine azurblaue Färbung der Flamme neben der Probe verrät den Kupfergehalt. Ist dieser gering, so erscheint mitunter nur ein blitzartiges Aufleuchten und Verschwinden der blauen Färbung, aber bei einiger Aufmerksamkeit kann man noch 0,02 v. H. Kupfer durch diesen Versuch nachweisen.

b) Die Prüfung auf Schwefel. Man mengt die Probe mit etwa der vierfachen Menge gebrannter schwefelfreier Soda und schmelzt sie auf Holzkohle in der reduzierenden Lötrohrflamme (nicht Gasflamme) längere Zeit, bis alle Gasentwickelung aufgehört hat. Nach dem Erkalten gräbt man die Schmelze aus, bringt sie auf ein Silberblech oder eine blanke Silbermünze und befeuchtet sie mit Wasser. Bei Gegenwart von Schwefel erscheint nach einiger Zeit auf dem Silber ein brauner Fleck. Die Probe erfordert einige Übung. Man sei, zumal bei Untersuchung kieselsäurereicher Erze, nicht zu sparsam mit dem Sodazusatze und halte die Schmelze einige Minuten flüssig. Ein Schwefelgehalt von 0,1 v. H. läßt sich auf diese Weise nachweisen.

---

[1]) Das Ausglühen ist erforderlich zur Verflüchtigung der am Drahte fast stets haftenden Natriumsalze, welche die Flamme gelb färben.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0023-1 DFG

c) Die Prüfung auf Mangan. Man mengt die Probe mit etwa der fünffachen Menge Natriumkaliumcarbonats (oder auch gebrannter Soda) unter Zusatz von etwas Salpeter und schmelzt sie in einem Platintiegel oder dem Deckel des Tiegels über der Bunsenflamme. Eine blaugrüne Färbung der Schmelze verrät den Mangangehalt. Vollständig fehlt das Mangan selten in Eisenerzen, aber der Ausfall der Probe gibt immerhin einen Maßstab, ob man bei der quantitativen Untersuchung auf einen größeren oder geringeren Mangangehalt zu rechnen hat.

d) Die Prüfung auf Titan. Titan ist auch bei ziemlich niedrigem Gehalte (0,5 v. H.) durch Auflösen des Erzes in der Phosphorsalzperle und Behandeln in der Reduktionsflamme vor dem Lötrohre erkennbar. Die Perle zeigt in der Hitze gelbe, nach dem Erkalten braunrote Färbung. Besonders deutlich ist letztere erkennbar, wenn man in einer zweiten Perle etwas titanfreies Erz unter gleichen Einflüssen auflöst und nun beide Perlen vergleicht. Zur Auffindung kleiner Mengen Titan ist eine starke Sättigung der Perle mit dem Erze erforderlich[1]). Da ein Titangehalt des Erzes von 0,5 v. H. ohne erheblichen Einfluß auf dessen Verwendbarkeit bleibt, reicht die beschriebene Probe für die meisten Fälle aus. Will man noch sicherer gehen oder auch kleinere Mengen nachweisen, so schmelzt man eine Probe des Erzes mit der 15fachen Menge Kaliumbisulfats im Platintiegel bei Rotglut mindestens 30 Minuten lang, behandelt die Schmelze mit einer reichlichen Menge kalten Wassers, filtriert die zurückbleibende Kieselsäure ab, leitet in die Lösung Schwefelwasserstoff, kocht eine halbe Stunde in einem mit einem Uhrgläschen bedeckten Kolben, filtriert den Niederschlag, glüht ihn zur Verflüchtigung des mitausgeschiedenen Schwefels und prüft ihn, wie angegeben, in der Phosphorsalzperle (violett).

e) Die Prüfung auf Chrom. Auch für diese Prüfung benutzt man die Phosphorsalzperle, in welcher man eine tunlichst reichliche Menge des Erzes löst. Grünfärbung sowohl im Reduktions- als Oxydationsfeuer (heiß gelbgrün, nach dem Erkalten smaragdgrün) verrät den Chromgehalt[2]). Der Versuch liefert deutliche Ergebnisse bei einem Chromgehalte von 1 v. H. und darüber. Kleinere Gehalte werden sicherer durch die unten beschriebene Untersuchung auf nassem Wege ermittelt.

---

[1]) In der Oxydationsflamme erteilt ein Mangangehalt der Perle eine ähnliche Färbung. Zur Vermeidung von Irrtümern muß man deshalb eine gut reduzierende Flamme benutzen.

[2]) In der Reduktionsflamme ist die Färbung an und für sich die nämliche wie in der Oxydationsflamme, kann aber durch anwesendes Titan oder Eisen verdeckt werden, während ein starker Mangangehalt die Färbung in der Oxydationsflamme undeutlich machen kann.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0024-6 DFG

f) Die Prüfung auf Arsen. Wenn das Arsen als Bestandteil von Arsenkies und nicht in gar zu geringer Menge zugegen ist, läßt es sich durch den bekannten Knoblauchgeruch beim Erhitzen des Erzes mit Soda auf Kohle in der Reduktionsflamme vor dem Lötrohr oder durch den Arsenspiegel beim Schmelzen mit Cyankalium und Soda im trockenen Glaskölbchen nachweisen. Die Bestimmungsweise versagt jedoch, wenn das Arsen als Eisenarsenat (in gerösteten Erzen) zugegen, oder wenn seine Menge sehr gering ist. Der sicherste Weg in diesem Falle ist die Anstellung einer Untersuchung auf nassem Wege unter Verarbeitung von 5 g (oder mehr) Erz. Da aber die qualitative Prüfung auf nassem Wege nicht einfacher ist als die quantitative Bestimmung, vereinigt man beide und führt sie so aus, wie unten (4 e, quantitative Arsenbestimmung) beschrieben ist.

C. Die Prüfung auf nassem Wege. a) Die Prüfung auf Antimon, Phosphor, Blei, Kupfer, Zink (Nickel, Kobalt). Man behandelt 1,5 bis 2 g des fein gepulverten Erzes in einem mit einem Uhrgläschen bedeckten Becherglase mit 30 bis 35 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gew. unter Erwärmen und häufigem Umschütteln bis zur Auflösung alles Löslichen (S. 5). Noch bevor man erwärmt, setzt man der Flüssigkeit etwas Kaliumchlorat hinzu, dessen Menge von der Beschaffenheit des Erzes abhängig und jedenfalls ausreichend sein muß, alles etwa vorhandene Eisenoxydul in Eisenoxyd umzuwandeln. Bei Untersuchung von Spateisensteinen, Sphärosideriten, Magneteisenerzen gebraucht man für je 1 g Erz etwa 0,2 g Kaliumchlorat, bei Untersuchung von Rot- und Brauneisenerzen, deren Eisengehalt schon vollständig als Oxyd zugegen ist, genügt eine kleinere Menge des Salzes. Wenn nach längerem Erwärmen der Chlorgeruch (der nicht mit dem Geruch der Salzsäuredämpfe verwechselt werden darf) nicht mehr sehr deutlich ist, prüft man zunächst, indem man einen Tropfen der Lösung auf einem Porzellandeckel mit einigen Tropfen verdünnter Kaliumeisencyanidlösung (Lösung des roten Blutlaugensalzes) zusammenbringt, ob alles Oxydul oxydiert worden ist[1]); im anderen Falle müßte noch etwas Kaliumchlorat zu der erkalteten Lösung gesetzt und wiederum bis zum Verschwinden des Chlorgeruches gekocht werden. Man verdünnt nun die Lösung mit ganz wenig Wasser und filtriert durch ein nicht zu großes Filter. Der Rückstand wird ausgewaschen, das Waschwasser jedoch nicht mit der zuerst durchlaufenden Lösung vereinigt.

---

[1]) Blaufärbung zeigt bekanntlich Oxydul an; eine oxydulfreie Eisenlösung nimmt braune Farbe an. Waren indes beide aufeinander wirkende Lösungen stark gesättigt, so kann es geschehen, daß man auch in oxydulfreier Lösung Blaufärbung erhält. Daher nehme man von der Erzlösung nur einen sehr kleinen Tropfen und setze von der verdünnten Kaliumeisencyanidlösung, welche man zweckmäßigerweise durch Lösen eines Körnchens des käuflichen Salzes in Wasser frisch bereitet, eine reichliche Menge zu.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0025-2 DFG

Der Rückstand besteht vorwiegend aus Kieselsäure, welche jedoch durch Kohle (sofern die Erzprobe nicht zuvor geglüht worden war) schwarz, durch ungelöst gebliebenes Eisenerz grau, rötlich oder gelblich gefärbt sein kann. Auch Chromeisenerz, welches eingesprengt war und beim Behandeln mit Säuren nur wenig angegriffen wird, kann Schwarzfärbung des Rückstandes verursachen; ferner können Baryumsulfat und Strontiumsulfat zugegen sein. Die Prüfung auf diese Körper ist unter b) und c) beschrieben.

Von der Erzlösung, welche von der Kieselsäure und den sonstigen ungelöst gebliebenen Körpern abfiltriert war, bringt man zur Prüfung auf Antimon 1 bis 2 ccm in die Höhlung eines Platindeckels oder auf den Boden eines kleinen Platintiegels und legt ein nicht zu dünnes Stückchen metallischen Zinks hinein. Die Lösung muß viel überschüssige Salzsäure enthalten; war die Säure während des Lösens stark verflüchtigt, so füge man der im Platindeckel befindlichen Probe noch einige Tropfen Salzsäure hinzu. Das Zinkstückchen muß groß genug sein, um nicht vollständig von der vorhandenen Säure gelöst zu werden; auch darf es nicht zu leicht sein, damit es nicht durch die sich stürmisch entwickelnden Wasserstoffbläschen in der Flüssigkeit schwebend erhalten und somit der Berührung mit dem Platin entzogen werde. Die Anwesenheit von Antimon verrät sich durch das Entstehen eines braunen oder — bei größerem Gehalte — schwarzen Fleckes auf dem Platin, sobald der Eisenchloridgehalt der Lösung vollständig zu Chlorür reduziert ist und die Gasentwickelung aufgehört hat. Spült man nach Entfernung des Zinks den Deckel oder Tiegel mit Wasser ab und bringt einige Tropfen Salpetersäure auf die Stelle, so wird der Fleck gewöhnlich für einen kurzen Augenblick noch deutlicher und verschwindet dann spätestens nach einigen Sekunden; verdünnte Salzsäure greift ihn in der Kälte nicht an. Schon ein Gehalt von 0,01 v. H. Antimon in dem Erze läßt sich in dieser Weise erkennen.

5 bis 10 ccm der Erzlösung verwendet man zur Prüfung auf Phosphorsäure. Vollständig fehlt zwar die Phosphorsäure in kaum irgend einem Erze, aber mitunter ist es zweckmäßig, sich durch die Vorprüfung ein Urteil zu verschaffen, ob das Erz arm oder reich an Phosphor sei. Man bringt die Probe in ein Probierröhrchen, versetzt sie, falls viel freie Säure zugegen ist, mit Ammoniak in tunlichst reichlicher Menge, ohne daß jedoch ein bleibender Niederschlag entstehen darf[1]), dann mit ungefähr der gleichen Raummenge Ammoniummolybdatlösung[2]), schüttelt tüchtig um und erwärmt mäßig, indem man

[1]) Hat man aus Versehen einen etwas zu reichlichen Ammoniakzusatz gegeben, so löst man den entstandenen Niederschlag durch vorsichtigen Zusatz starker Salpetersäure wieder auf.

[2]) Die Lösung wird bereitet, indem man 150 g käuflichen Ammoniummolybdats und 200 g Ammoniumnitrats je in 400 ccm Wasser unter Erwärmen auflöst. Nach dem Erkalten gießt man die Lösung des Molybdats, ohne die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0026-8 DFG

das Probierröhrchen in ein mit warmem Wasser (etwa 60° C) gefülltes Becherglas stellt. Ein gelber Niederschlag, welcher bei sehr geringem Phosphorgehalte erst nach einiger Zeit entsteht, verrät die Anwesenheit der Phosphorsäure[1]).

Einen reichlichen Teil der noch übrigen Erzlösung (ein Drittel bis zur Hälfte) benutzt man zur Prüfung auf Blei. Man kann hierfür zwei verschiedene Wege einschlagen. Dampft man die Lösung nach Zusatz von etwa der doppelten Menge verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) auf dem Sandbade ein, bis alle Salzsäure ausgetrieben ist und die Schwefelsäure abzurauchen beginnt, und löst dann den Rückstand, welcher gelblichweiße Farbe haben muß, falls man die genügende Menge Schwefelsäure zugesetzt hatte, in einer reichlichen Menge Wasser (0,5 bis 1 Liter), so hinterbleiben Bleisulfat, daneben auch die Sulfate des Baryums und Strontiums als weißes Pulver, falls diese Metalle sich in der Lösung befanden. Das Lösen der reichlichen Menge Ferrisulfats geht indessen langsam vonstatten; war die überschüssige Schwefelsäure vollständig verdampft, so setzt man wieder einige Kubikzentimeter Schwefelsäure zu und erwärmt gelinde unter fleißigem Umrühren. Da das Ferrisulfat ebenfalls, wie erwähnt, weiß gefärbt ist, muß man sich hüten, das ziemlich schwer lösliche Salz mit den Sulfaten des Bleies, Baryums oder Strontiums zu verwechseln. Ersteres ist kristallinisch, letztere bestehen aus pulverigen Rückständen. Wenn man sich überzeugt hat, daß alles Lösliche gelöst ist, läßt man die Flüssigkeit — auch wenn sie scheinbar ganz klar sein sollte — einige Stunden stehen, wobei die schweren Sulfate sich zu Boden setzen, zieht die darüber stehende Flüssigkeit vermittelst eines Hebers ab, bringt den Rückstand auf ein ganz kleines Filter und wäscht mit kaltem Wasser aus, bis das Durchlaufende eisenfrei ist (Prüfung mit Rhodankalium auf einem Porzellandeckel). War Bleisulfat zugegen, so löst sich dieses, wenn man das Filter mit Ammoniumacetat (welches ammoniakalische Reaktion

---

ausgeschiedene Molybdänsäure abzufiltrieren, unter Umrühren langsam in ein Liter Salpetersäure von 1,18 spez. Gew., wobei man eine völlig klare Lösung erhält. Schließlich fügt man die Lösung des Ammoniumnitrats hinzu und verdünnt mit Wasser auf 2 Liter. Die Lösung ist nach dem Filtrieren in einem Raume aufzubewahren, der Tag und Nacht gleichmäßig warm bleibt, da sich schon bei ziemlich geringen Temperaturschwankungen Molybdänsäure ausscheidet. (Die Abscheidung beruht wahrscheinlich darauf, daß sich eine Form der Molybdänsäure bildet, die mit Salpetersäure keine komplexe Verbindung eingeht.)

[1]) Enthält das Erz Titansäure, welche bei der beschriebenen Behandlung mit Salzsäure gelöst wird, so bildet diese mit der Molybdänsäure einen weißen Niederschlag und die Prüfung auf Phosphorsäure wird hierdurch unsicher. Man muß in diesem Falle das Erz mit der annähernd gleichen Menge Natriumkaliumcarbonats im Platintiegel glühen, die gesinterte Masse mit heißem Wasser ausziehen, die Lösung, welche alle Phosphorsäure, aber keine Titansäure enthält, mit Salpetersäure ansäuern und nunmehr mit Ammoniummolybdatlösung prüfen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0027-4 DFG

zeigen muß) einige Zeit gelinde erwärmt, und aus der mit einem Tropfen Kaliumchromatlösung versetzten und mit Essigsäure angesäuerten Flüssigkeit fällt beim längeren Stehen in der Kälte Bleichromat aus. Auch mit Hilfe des Lötrohres läßt sich Blei nachweisen, wenn man das Filter einäschert und den Rückstand mit etwas Soda reduzierend auf Kohle schmelzt. Es entsteht ein Bleikügelchen und die Kohle erhält gelben Beschlag.

Das beschriebene Verfahren ist verhältnismäßig einfach und besonders dazu gut geeignet, wenn der Bleigehalt des Erzes nicht ganz unerheblich ist; sehr kleine Mengen Blei entgehen indessen leicht der Beachtung, wenn man nicht die Lösung des Ferrisulfats lange Zeit abstehen läßt und dann sorgfältig prüft, ob am Boden ein kleiner Rückstand geblieben ist. Leichter findet man einen kleinen Bleigehalt auf folgende Weise. Die Erzlösung wird mit so viel saurem schwefligsaurem Natrium (oder wässeriger schwefliger Säure, falls die Lösung keinen großen Überschuß an freier Salzsäure enthielt) versetzt, als erforderlich ist, den Eisenchloridgehalt fast vollständig in Eisenchlorür umzuwandeln, ohne daß ein Überschuß des Zusatzes angewendet wird[1]); riecht die Lösung nach beendigter Umwandlung noch nach schwefliger Säure, so muß sie bis zum Verschwinden des Geruches erhitzt werden. Nun leitet man, gleichviel, ob durch den gegebenen Zusatz bereits ein Niederschlag (Sulfate des Bleies, Baryums, Strontiums) entstanden ist oder nicht, Schwefelwasserstoff ein, bis die Lösung stark danach riecht, läßt einige Zeit stehen, filtriert, wäscht mit Schwefelwasserstoffwasser aus, spritzt den Rückstand in ein Becherglas, behandelt ihn unter Erwärmen mit stark verdünnter Salpetersäure, filtriert den ausgeschiedenen Schwefel (auch vorhandenes Baryum- oder Strontiumsulfat) ab und dampft die Lösung nach Zusatz von etwas Schwefelsäure in einer Porzellanschale bis zum beginnenden Entweichen von Schwefelsäuredämpfen ein. Setzt man nun Wasser zum Rückstande, so hinterbleibt weißes Bleisulfat, welches in der oben angegebenen Weise geprüft werden kann.

Zur Prüfung auf Kupfer und Zink versetzt man den noch übrigen Teil der Erzlösung, nachdem sie bis zum Sieden erhitzt wurde, mit Ammoniak in geringem Überschuß, wobei die Flüssigkeit infolge der Ausfällung eines reichlichen Eisenniederschlages breiartige Form annimmt; den Niederschlag bringt man auf ein nicht zu großes Filter und läßt die Flüssigkeit, welche farblos oder schwach bläulich gefärbt sein und deutlich alkalische Reaktion zeigen muß, in ein Bechergläschen ablaufen. Ist sie durch gelöst gebliebenes Eisenoxyd braun gefärbt, so

[1]) Die Umwandlung erfordert eine mehrstündige Einwirkung und verrät sich durch Übergang der braunen Farbe der Lösung in grünliche Farbe. Durch mäßiges Erwärmen läßt sie sich beschleunigen. Ein neuer Zusatz des Reduktionsmittels darf nicht eher gegeben werden, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0028-9 DFG

fehlt es noch an Ammoniak. Die Prüfung mit blauem Lackmuspapier ergibt in diesem Falle saure Reaktion und man muß abermals Ammoniak zusetzen. Auch bei einem zu großen Überschusse von Ammoniak kann es jedoch vorkommen, daß noch ein geringer Eisengehalt gelöst bleibt und die Flüssigkeit davon eine gelblichbraune Farbe annimmt, während sie stark nach Ammoniak riecht. Durch erneutes Sieden wird in diesem Falle das gelöst gebliebene Eisenoxyd ausgefällt. Die Lösung enthält alles Kupfer, Zink, sowie einen Teil des etwa vorhandenen Mangans, ferner Nickel, Kobalt und die alkalischen Erden. Zur Ermittelung des Kupfers [1]) bringt man einen Teil dieses Filtrats (ungefähr 5 ccm oder wenig mehr, so daß in jedem Falle eine noch größere Menge zurückbleibt) in ein enges Probierröhrchen und säuert mit Salzsäure schwach an; alsdann hängt man in diese Lösung einen Eisendraht, welchen man zuvor mit einem Platindrahte schraubengangförmig umwunden hat. Ist Kupfer zugegen, so färbt sich der Platindraht nach einiger Zeit (bei sehr geringem Gehalte erst nach einigen Stunden) deutlich rot. 0,01 v. H. Kupfer läßt sich noch in dieser Weise nachweisen, sofern die Erzlösung aus einer nicht zu kleinen Probe bereitet und nicht stark mit Wasser verdünnt worden war.

Den nicht zur Kupferprüfung benutzten Teil der vom Eisenniederschlage abfiltrierten Flüssigkeit säuert man mit Essigsäure an [2]), worauf man Schwefelwasserstoff bis zur starken Sättigung einleitet. Zink, auch alles anwesende Kupfer und fast alles Nickel und Kobalt werden gefällt. Ist die Menge dieser Körper, insbesondere auch des Zinks, auf welches man prüfen will, sehr gering, so erscheint der Niederschlag nur als eine Trübung der Flüssigkeit; Kupfer, Nickel, Kobalt färben ihn schwarz oder bei der Anwesenheit von Zink grau; weiße Farbe deutet auf einen Zinkgehalt, kann jedoch auch von ausgeschiedenem Schwefel herrühren. Mäßiges Erwärmen während des Einleitens befördert die Abscheidung. Man filtriert durch ein sehr kleines Filter, legt es, ohne auszuwaschen, auf ein Stück Fließpapier, so daß die vom Niederschlage bedeckte Seite oben liegt, trennt diejenige Hälfte ab, welche frei von dem Niederschlage ist, bestreut die andere Hälfte mit Natriumcarbonat und wickelt sie zu einem Röllchen zusammen. Dieses Röllchen bringt man auf eine Lötrohrkohle, so daß seine Achse in der Richtung der Flamme liegt, und bläst — anfänglich mit der Oxydationsflamme zur rascheren Verkohlung des Papiers, dann aber mit der Reduktionsflamme — darauf. Um zu verhüten, daß die entstehenden Zinkdämpfe durch das Papierröllchen von ihrer Richtung abgelenkt und in die Luft

---

[1]) Die Prüfung auf Kupfer ist entbehrlich, sofern man auf trockenem Wege (S. 9) schon dessen Anwesenheit mit Sicherheit nachgewiesen hatte.

[2]) Das Ansäuern mit Essigsäure hat den Zweck, das Ausfallen von Mangan durch Schwefelwasserstoff zu verhindern. Ein reichlicher Manganniederschlag neben wenig Zink könnte die Auffindung des letzteren hintertreiben.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0029-8 DFG

entführt werden, befolge man die Regel, die Spitze der Flamme zuerst auf die entfernteste Stelle des Röllchens zu richten und so, allmählich rückwärts gehend, es nach und nach einzuäschern. Zink verrät sich durch den auf der Kohle entstehenden weißen (nach vorausgehendem Befeuchten der Kohle mit Kobaltlösung grünen) Beschlag. Bei einer derartigen Behandlung des Niederschlages vor dem Lötrohre lassen sich sehr kleine Mengen Zinks nachweisen. Selbstverständlich gelingt der Versuch um so leichter, je größer die aufgelöste Erzmenge war und je mehr Lösung man für die Prüfung auf Zink zurückbehielt. Dagegen ist, wie schon erwähnt wurde, die Menge des in den Eisenerzen auftretenden Zinks meistens zu gering, als daß man imstande wäre, es durch unmittelbare Prüfung des Erzes vor dem Lötrohre aufzufinden [1]).

Obgleich anwesendes Nickel und Kobalt bei der Zinkbestimmung zum großen Teile mit dem Zink ausfallen, ist es doch ratsam, für ihre Ermittelung eine besondere Lösung zu benutzen, um zunächst das selten fehlende Kupfer abzuscheiden. Man bereitet zu diesem Zwecke eine Lösung aus etwa 2 g Erz, fällt durch Ammoniak Eisenoxyd und Tonerde, filtriert, säuert das Filtrat mit Salzsäure an, leitet zur Ausfällung des Kupfers Schwefelwasserstoff ein, versetzt das Filtrat vom Kupfersulfid wieder mit Ammoniak, dann mit Schwefelammon, schließlich mit Essigsäure oder stark verdünnter Salzsäure in geringem Überschusse. Ein schwarzer Rückstand deutet auf Nickel oder Kobalt. Man sammelt ihn auf einem Filter und prüft ihn in der Boraxperle vor dem Lötrohre (Nickel gibt in der Oxydationsflamme eine in der Hitze violette, in der Kälte rotbraune Perle, Kobalt in der inneren und äußeren Flamme eine blaue Perle). — Man kann auch die sehr scharfe Reaktion des Dimethylglyoxims auf Nickel benutzen, die auf S. 144 näher beschrieben ist. — In den meisten Fällen ist jedoch diese Probe entbehrlich. Nickel findet sich zwar häufig in kleinen Mengen (weniger als 0,1 v. H.), Kobalt bisweilen; aber der Einfluß eines solchen Gehaltes dieser Metalle auf die Verwendbarkeit der Eisenerze ist so unerheblich, daß man bei der qualitativen Prüfung von ihrer Auffindung absehen kann.

b) Die Prüfung auf Baryum und Strontium. Die beiden Metalle finden sich vornehmlich in Spateisensteinen, Sphärosideriten und den aus diesen durch Zersetzung entstandenen Brauneisenerzen, und zwar treten sie teils als Carbonate, teils als Sulfate, seltener als Silikate auf.

---

[1]) Für die Verhüttung der Erze ist trotzdem auch ein kleiner Zinkgehalt nicht ohne Belang. Ein Hochofen, welcher täglich nur 200 t Erze mit 0,1 v. H. Zink verhüttet, verflüchtigt in dieser Zeit 200 kg dieses Metalles, welches in den oberen Teilen des Ofens großenteils wieder verbrannt wird, sich als sogenannter Gichtschwamm an den Ofenwänden festsetzt oder als Staub in den Gichtgasen lästig wird.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0030-9 DFG

Man löst das zu prüfende Erz in Salzsäure ohne Zusatz eines Oxydationsmittels auf, engt zur Verjagung der überschüssigen Säure auf einen kleinen Rest ein, verdünnt mit Wasser, erhitzt zum Sieden, ohne zuvor das ungelöst gebliebene abzufiltrieren, fügt etwa 1 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 : 5) hinzu, läßt absitzen, filtriert, wäscht den Rückstand aus und prüft ihn in einer Weingeistflamme vor dem Lötrohre oder in der Bunsenflamme, indem man einen Teil davon an dem Ende eines Platindrahtes in den Schmelzraum der Flamme bringt. Baryum färbt die Flamme gelbgrün, Strontium purpurrot[1]). Will man ermitteln, ob die Körper als unlösliche Sulfate oder als Carbonate in dem Erze zugegen waren, so filtriert man vor dem Zusatze der Schwefelsäure und prüft den Rückstand sowie die Lösung getrennt. Schwefelsäure erzeugt in letzterer einen weißen Niederschlag.

c) Die Prüfung auf Chrom. Hat die auf S. 10 beschriebene Prüfung auf trockenem Wege keinen sicheren Aufschluß darüber gegeben, ob das Erz chromhaltig ist oder nicht, so prüft man zunächst den beim Auflösen des Erzes in Salzsäure gebliebenen Rückstand (S. 12) ebenfalls in der Phosphorsalzperle. Erhält man auch hierbei keine zuverlässige Auskunft, so schmelzt man im Platintiegel 0,5 bis 1 g des Erzes mit einem Gemisch von 5 Tln. Natriumkaliumcarbonats mit 1 Tl. Salpeter, laugt die Schmelze mit Wasser aus, filtriert, säuert das Filtrat mit Essigsäure stark an und setzt einige Tropfen Bleiacetatlösung hinzu. Ein (bei starker Verdünnung erst nach einiger Zeit entstehender) gelber Niederschlag (Bleichromat) verrät die Gegenwart des Chroms. Enthielt das Erz jedoch Phosphor, Arsen oder Schwefel in einigermaßen beträchtlichen Mengen, so entsteht ein weißer Niederschlag von Bleiphosphat, Bleiarsenat oder Bleisulfat, welcher die Chromreaktion ganz verdecken kann. Eine Prüfung des weißen Niederschlages in der Phosphorsalzperle (Oxydationsflamme) läßt indes auch hier die Anwesenheit des Chroms erkennen.

d) Die Prüfung auf Vanadin. Vanadin findet sich in manchen Eisenerzen, zumal in Brauneisenerzen, allerdings ohne ihre Verwendbarkeit merklich zu beeinflussen. Zur Prüfung auf Vanadin mischt man 1 bis 2 g Erz mit Natriumkaliumcarbonat von ungefähr gleichem Gewicht, schmelzt in einem Platintiegel etwa 15 Minuten lang, behandelt die Schmelze mit wenig heißem Wasser, so daß eine gesättigte Lösung entsteht, filtriert und fügt zu der Lösung, nachdem sie abgekühlt ist, Schwefelsäure im Überschusse, dann einige Kubikzentimeter Wasserstoffsuperoxyd. Eine geringe Menge Vanadin wird durch gelbrote, eine größere Menge durch tiefrote Färbung der Lösung angezeigt.

---

[1]) Bei der Prüfung auf Strontium glüht man zuerst in der Reduktionsflamme, befeuchtet dann den Rückstand mit Salzsäure und setzt ihn nun erst der Einwirkung des Flammenschmelzraumes aus.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0031-5 DFG

3. Die quantitative Untersuchung.

A. Allgemeine Bemerkungen. Bei der quantitativen Untersuchung der Erze kann entweder die Aufgabe vorliegen, nur den Gehalt an einzelnen Körpern zu ermitteln oder den Gehalt an sämtlichen bei der Verhüttung in Betracht kommenden Bestandteilen zu bestimmen. Der erstere Fall ist nicht selten. Oft hängt von dem Gehalte an diesem oder jenem Bestandteile (Eisen, Mangan, Phosphor u. a.) an erster Stelle der Wert des Erzes oder seine Verwendbarkeit für diesen oder jenen besonderen Zweck ab, und die Bestimmung jenes einen Bestandteiles gibt dann sofort Aufschluß, ob das Erz überhaupt benutzbar sei, oder ob bei einem Ankaufe sein Wert dem geforderten Preise entspreche; oder man will sich bei der Neuanlieferung einer schon bekannten Erzsorte Gewißheit verschaffen, ob sein Gehalt an diesem oder jenem wichtigen Bestandteile unverändert geblieben ist. Eine Gesamtuntersuchung ist dagegen stets dann erforderlich, wenn ein Erz von noch gänzlich unbekannter Zusammensetzung der Verhüttung unterzogen werden soll. Aber auch hierbei ist es oft zweckmäßiger, für die Bestimmung gewisser Körper besondere Proben zu verwenden, in welchen nur diese bestimmt werden, als in einer einzigen Probe sämtliche Körper zu bestimmen.

B. Die Bestimmung einzelner Körper. a) Die Bestimmung der Feuchtigkeit. Darunter ist nicht die Ermittelung des chemisch gebundenen Wassers verstanden, sondern der aus der Grube mitgebrachten und auf dem Transporte aufgenommenen Feuchtigkeit. Eine solche ist stets dann auszuführen, wenn neue Erze vom Verkäufer übernommen werden. Sie schließt sich unmittelbar an die Probenahme an.

Man bringt für diesen Zweck etwa 1 kg des auf Haselnußgröße zerkleinerten [1]) Erzes in ein Gefäß aus Glas oder Weißblech (Konservenbüchse) und bindet über die Öffnung ein Stück trockener Leinwand. Dann wird das Gefäß samt Inhalt gewogen und an einen 100 bis 110° C warmen Ort gestellt. Man erhitzt so lange, bis bei mehrmaligem Prüfen Gewichtskonstanz erreicht ist. Der Gewichtsunterschied zwischen der ersten und letzten Wägung ergibt dann den Feuchtigkeitsgehalt.

b) Die Bestimmung des Eisens. Die auf den Eisenwerken in der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts zur Bestimmung des Eisens gebräuchliche Schmelzprobe, bei welcher das mit geeigneten Zuschlägen vermischte Erz in einem mit Kohle ausgefütterten Tiegel geschmolzen wurde, so daß ein Roheisenkönig entstand, welchen man nach Beendi-

[1]) Die Verarbeitung des Erzes bis zu diesem Zeitpunkte muß möglichst beschleunigt werden, damit nicht zu viel Feuchtigkeit verdunstet.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0032-0 DFG

gung des Schmelzens herausnahm und wog, ist im Großbetriebe außer Anwendung gekommen, nachdem man auf fast allen Werken Laboratorien zur Untersuchung auf nassem Wege eingeführt hat. Sie kann deshalb hier übergangen werden.

Man bestimmt das Eisen stets maßanalytisch. Von den verschiedenen für diesen Zweck vorgeschlagenen Verfahren sollen im folgenden zwei beschrieben werden, welche sich durch Zuverlässigkeit und Einfachheit auszeichnen.

α) Zinnchlorürverfahren. Wesen des Verfahrens. Durch Zusatz von Zinnchlorürlösung von bekanntem Wirkungswerte zu der Erzlösung, deren Eisengehalt als Eisenchlorid zugegen sein muß, wird dieses zu Eisenchlorür reduziert, und die zuvor gelb gefärbte Lösung wird farblos. Der Vorgang wird durch die Gleichung dargestellt:

$$Fe_2Cl_6 + SnCl_2 = 2\,FeCl_2 + SnCl_4.$$

Das Verfahren eignet sich demnach vornehmlich zur Untersuchung solcher Erze, deren Eisengehalt vollständig als Eisenoxyd Fe_2O_3 anwesend ist (der meisten Rot- und Brauneisenerze) und mithin bei der Behandlung mit Salzsäure als Chlorid gelöst wird. Das beim Auflösen eisenoxydulhaltiger Erze (der Spateisenerze, Sphärosiderite, Magneteisenerze u. a.) entstehende Eisenchlorür würde zwar durch Zusatz von Kaliumchlorat zu der Lösung sich in Eisenchlorid umwandeln lassen, aber es ist immerhin eine gewisse Zeit erforderlich, um das Chlor vollständig durch Kochen zu verjagen (Prüfung mit Jodkaliumstärkepapier; Blaufärbung desselben zeigt die Gegenwart von Chlor an). Wegen dieses Umstandes und wegen der Veränderlichkeit des Zinnchlorürtiters ist das Verfahren von dem unter β) beschriebenen fast völlig verdrängt worden, obwohl es eigentlich mit größter Sicherheit zu brauchbaren Ergebnissen führt.

Da die Entfärbung der Eisenchloridlösung deutlicher in der Wärme als in der Kälte bemerkbar ist, auch die Einwirkung des Zinnchlorürs in der Kälte nur langsam sich vollzieht, muß die Erzlösung vor dem Zusatze der Zinnchlorürlösung bis zum beginnenden Sieden erhitzt werden. Dennoch ist es schwierig, den Zeitpunkt genau zu erkennen, wo der Vorgang ohne einen Überschuß der Zinnchlorürlösung beendet ist, um so mehr, da die Einwirkung der letzteren auch in der heißen Lösung nicht sehr rasch vor sich geht. Es ist deshalb erforderlich, mit Hilfe einer zweiten Maßflüssigkeit den etwa verbrauchten Überschuß von Zinnchlorürlösung zu ermitteln und in Abzug zu bringen. Man gebraucht hierzu eine Lösung von Jod in Jodkalium, welche, solange die zuvor mit Stärkelösung versetzte Eisenlösung noch überschüssiges Zinnchlorür enthält, auf die Stärke ohne Einwirkung bleibt, aber sofort die bekannte tiefblaue Färbung hervortreten läßt, sobald das Zinnchlorür verschwunden ist. Vorgang:

$$SnCl_2 + 2\,HCl + 2\,J = SnCl_4 + 2\,HJ.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0033-6 DFG

Da die Lösung der Jodstärke nur in der Kälte blau gefärbt, in der Wärme farblos ist, muß die Eisenlösung vor dem Zusatz gut gekühlt werden.

Die Maßflüssigkeiten. Jodlösung. Man bereitet sie folgendermaßen: 20 g käufliches Jodkalium[1]) und 10 g reines Jod werden in

Fig. 5.

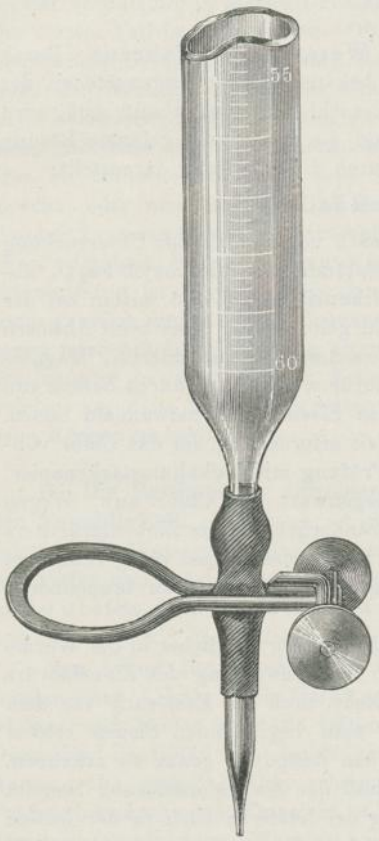


Fig. 6.

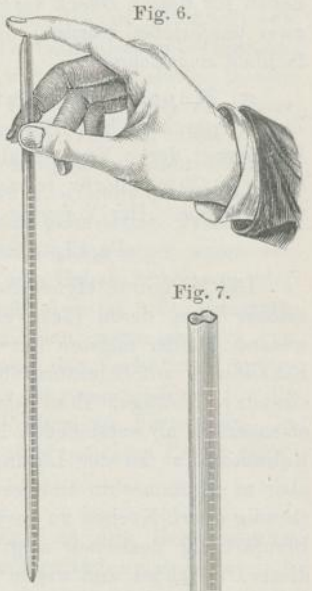


Fig. 7.

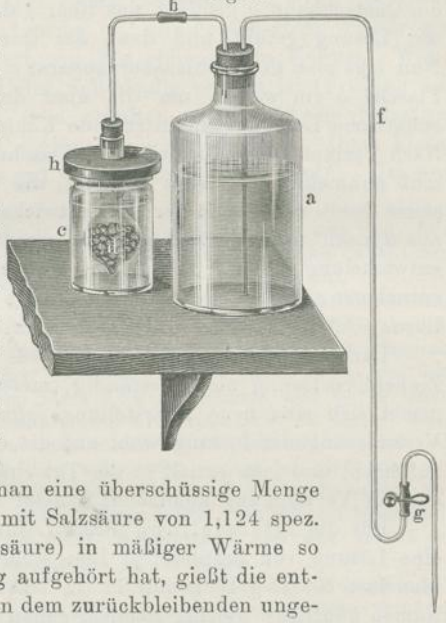
einen Meßkolben von 1 Liter Inhalt gebracht und in 20 bis 25 ccm Wasser gelöst. Bei fleißigem Schütteln ist die Lösung in wenigen Minuten beendet. Dann wird bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt und gut gemischt. Die Titerstellung wird bewirkt, indem man ermittelt, wie viele Kubikzentimeter der Zinnchlorürlösung, deren Bereitungsweise unten angegeben ist, durch 1 ccm Jodlösung nachgewiesen werden. Zu

[1]) Das Jodkalium dient hier lediglich als Lösungsmittel für das Jod.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0034-2 DFG

diesem Zwecke läßt man von der Zinnchlorürlösung aus einer Bürette (am bequemsten Quetschhahnbürette nach Mohr, Fig. 5) genau 1 oder 2 ccm in ein Becherglas fließen, verdünnt mit etwa 10 ccm Wasser, setzt einige Kubikzentimeter Stärkelösung hinzu[1]) und tröpfelt aus einer Meßpipette oder Bürette (am geeignetsten hierfür finde ich eine in $^1/_{10}$ ccm geteilte Meßpipette von 10 ccm Inhalt, Fig. 6, oder eine Hahnbürette, Fig. 7; Quetschhahnbüretten sind nicht anwendbar) von der Jodlösung hinzu, bis ein Tropfen die ganze Flüssigkeit dauernd blau färbt. Nun liest man ab, berechnet, wie viele Kubikzentimeter der Zinnchlorürlösung durch 1 ccm Jodlösung angezeigt werden, und bemerkt diesen Titer der Jodlösung an der Flasche.

Fig. 8.



Zinnchlorürlösung. Man erhitzt zum Zwecke ihrer Bereitung reines Zinn (Bankazinn) in einer alten Porzellanschale bis zum Schmelzen, entfernt dann die Lampe und zerreibt das Zinn mit einem Porzellanpistill, bis es starr geworden ist, wodurch es in feine Körnchen zerteilt wird. Von diesem Zinn behandelt man eine überschüssige Menge in einem geräumigen Kolben mit Salzsäure von 1,124 spez. Gew. (gewöhnliche reine Salzsäure) in mäßiger Wärme so lange, bis die Gasentwickelung aufgehört hat, gießt die entstandene gesättigte Lösung von dem zurückbleibenden ungelösten Zinn ab, verdünnt sie mit etwa der dreifachen Menge Salzsäure von 1,124 spez. Gew.[2]) und der sechsfachen Menge Wasser und bringt die nunmehr zur Benutzung fertige Lösung, um sie vor dem Einflusse der atmosphärischen Luft zu schützen, in die von Fresenius angegebene Vorrichtung, Fig. 8. *a* ist die Flasche zur Aufnahme der

[1]) Die Stärkelösung bereitet man durch Auflösen der in Chemikalienhandlungen käuflichen löslichen Stärke in siedendem Wasser. Die Lösung muß ganz klar sein. Größere Haltbarkeit läßt sich ihr verleihen, wenn man 2 g lösliche Stärke und 0,01 g Quecksilberjodid mit Wasser dünn verreibt und die trübe Flüssigkeit in 1 Liter siedenden Wassers eingießt, worin sie sich klar löst (Winkler, Praktische Übungen in der Maßanalyse, 3. Aufl., S. 104).

[2]) Ein reichlicher Salzsäureüberschuß ist erforderlich, um die Ausscheidung basischen Zinnsalzes zu verhindern, und auch, um die Entfärbung der Eisenchloridlösung deutlich zu machen. Ist zu wenig Säure zugegen, so tritt die Entfärbung nicht ein.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0035-8 DFG

Zinnchlorürlösung. Da die Aufstellung und Verdichtung des Apparates einige Umstände erfordert, ist es zweckmäßig, eine so geräumige Flasche zu wählen, daß ihr Inhalt auf Monate ausreicht, also von mindestens 5 Liter Fassungsraum. *c* ist ein Gefäß mit Salzsäure, in welche der mit Marmorstückchen gefüllte und an seiner tiefsten Stelle mit kleiner Öffnung versehene Kolben *d* vermittelst der umgegossenen Gipsplatte *h* frei eingehängt ist. *f* ist eine Heberröhre zur Entnahme der Zinnchlorürlösung, bei *g* durch einen Quetschhahn verschließbar. Wenn die Flasche *a* mit der Maßflüssigkeit gefüllt ist, wird der Kork aufgesteckt, der Quetschhahn *g* geöffnet, das Rohr *f* durch Einblasen von Luft bei *b* mit Lösung gefüllt und dann der Quetschhahn wieder geschlossen. Nun legt man den Kohlensäureapparat *c* vor und lüftet den Kork der Flasche *a* ein wenig, um die über der Zinnlösung stehende atmosphärische Luft durch eintretende Kohlensäure verdrängen zu lassen. Nach Verlauf einiger Zeit wird die Flasche *a* wieder geschlossen, und es muß nunmehr, wenn alles dicht ist, die im Kolben *d* befindliche Salzsäure durch den Druck der sich entwickelnden Kohlensäure vollständig aus *d* nach unten herausgedrückt werden, so daß die Kohlensäureentwickelung aufhört; öffnet man dagegen den Hahn *g*, um Lösung zu entnehmen, so tritt sofort wieder Säure nach *d*, und die ausfließende Lösung in der Flasche wird durch nachströmende Kohlensäure ersetzt.

Lange bleibt aber auch trotz dieses Luftabschlusses der Titer der Zinnchlorürlösung nicht beständig, meist schon nach 8 bis 14 Tagen macht sich eine neue Titerstellung erforderlich. Es ist diese rasche Veränderung der Lösung wohl auf die darin enthaltene Luft zurückzuführen; und man erzielt in der Tat einen besseren Erfolg, wenn man das zur Verwendung kommende Wasser auskocht.

Für die Titerstellung dieser Lösung bereitet man sich in Vorrat eine Lösung von bestimmtem Eisenchloridgehalte in folgender Weise. Man löst 10,045 g Blumendraht (in den Eisenhandlungen unter diesem Namen käuflich), welcher ziemlich genau 0,45 v. H. fremde Bestandteile, also 99,55 v. H. reines Eisen enthält, so daß jene 10,045 g Draht 10,000 g reinem Eisen entsprechen, in 120 ccm Salpetersäure von 1,18 spez. Gew. in einem geräumigen Kolben auf, erwärmt einige Zeit, bis die Gasentwickelung aufgehört hat, spült dann den Inhalt in eine Porzellanschale, dampft auf dem Sandbade bis zur völligen Trockne ein (wobei man gegen Ende des Eindampfens durch Rühren ein Spritzen der Flüssigkeit verhütet) und erhitzt die Schale mit dem Rückstande schließlich eine Stunde lang auf einer glühenden Eisenplatte zur Zerstörung der Nitrate und Verbrennung des im Eisen enthaltenen Kohlenstoffs, wobei man die Schale durch ein aufgelegtes Uhrglas bedeckt hält[1]).

[1]) Das Uhrglas darf jedoch erst aufgelegt werden, wenn die bei stärkerer Erhitzung sich nochmals entwickelnden Wasserdämpfe entwichen sind. Anderenfalls wird durch zurückfallende Wassertropfen leicht ein Zerspringen der Schale veranlaßt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0036-4 DFG

Nachdem die Schale abgekühlt ist, fügt man 100 ccm konzentrierte Salzsäure (1,19 spez. Gew.) zu dem Inhalte, erwärmt unter öfterem Umrühren, bis alles Eisenoxyd sich gelöst hat, dampft im Wasserbade bis fast zur Trockne ein (zur Entfernung der etwa noch zurückgebliebenen Reste von Salpetersäure), fügt abermals 150 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu, erwärmt noch einige Zeit, verdünnt in der Schale mit etwa 150 ccm Wasser, läßt abkühlen, spült die Flüssigkeit in eine Literflasche und verdünnt bis zur Marke. — Einfacher und sicherer kann man die Normallösung auch auf folgende Weise herstellen: Man löst in einem Literkolben 10,045 g Blumendraht[1]) in 75 ccm Salzsäure von 1,124 spez. Gew., verdünnt, wenn die Lösung beendet ist, mit destilliertem Wasser auf 400 bis 500 ccm und oxydiert mit 8 g chlorsaurem Kalium. Wenn durch längeres Kochen das Chlor vollständig verjagt ist (Prüfung mit Jodkaliumstärkepapier), läßt man erkalten, fügt 200 ccm Salzsäure (1,124 spez. Gew.) hinzu und verdünnt bis zur Marke[2]). Diese Eisenlösung bewahrt man in einer gut verstöpselten Flasche auf[3]). Um nun

---

[1]) Vgl. das über Blumendraht Gesagte auf S. 27 u. 28 und löse, falls der von der Firma Felten u. Guilleaume-Lahmeyerwerke (A.-G.) hergestellte Draht zur Verwendung kommt, 10,01 g in Salzsäure auf.

[2]) Ich möchte besonders noch darauf hinweisen, daß ich die Herstellung größerer Mengen dieser Lösung nur empfehle, wenn man sich auf die absolute Genauigkeit seiner Meßgefäße unbedingt verlassen kann und das Abmessen mit der größten Sorgfalt ausführt. Sonst möchte ich lieber raten, von dem Blumendrahte eine Einwage von etwa 0,5 g zu nehmen und sie in einem $^1/_4$ Liter-Kolben in 25 ccm Salzsäure von 1,124 spez. Gew. zu lösen. Nach Beendigung des Lösens verdünnt man etwas mit Wasser und oxydiert mit 0,5 g Kaliumchlorat. Wenn das Chlor vollständig verjagt ist, gießt man den Inhalt des Kolbens in ein Becherglas aus, fügt noch 15 ccm Salzsäure von 1,124 spez. Gew. hinzu und benutzt die so hergestellte, etwa 150 ccm betragende Lösung zur Titerstellung. Es ist nicht zu vergessen, hier den Gehalt des Blumendrahtes an chemisch reinem Eisen zu berechnen.

[3]) Will man sich von der Richtigkeit der Zusammensetzung der Normallösung überzeugen, so entnimmt man davon mit der Pipette 50 ccm, verdünnt sie in einem Porzellankocher mit etwa der dreifachen Menge Wasser, erhitzt zum Sieden und fällt das Eisen durch Zusatz von Ammoniak in nicht erheblichem Überschusse. Nachdem man die Flüssigkeit noch kurze Zeit im Sieden erhalten und alsdann der Niederschlag sich abgesetzt hat, gießt man die darüber stehende Flüssigkeit durch ein Filter von 12,5 cm Durchmesser ab, welches man zuvor mit heißer verdünnter Salzsäure drei- bis viermal und dann mit Wasser so lange ausgewaschen hat, bis das Durchlaufende blaues Lackmuspapier nicht mehr rötet. Den im Porzellankocher zurückbleibenden Niederschlag übergießt man mit heißem Wasser, welches nach dem Absetzen wiederum durch das Filter abgegossen wird, und das gleiche Verfahren wiederholt man noch ein oder zwei Male, worauf man den Niederschlag auf das Filter bringt und so lange mit heißem Wasser auswäscht, bis die ablaufende Flüssigkeit durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird. Anhaftende Teilchen des Niederschlages löst man durch wenige Tropfen Salpetersäure, um sie in einem kleinen Gläschen aufs neue zu fällen und mit dem größeren Niederschlage zu vereinigen. Nach beendigtem Auswaschen wird das Filter samt dem Niederschlage vollständig getrocknet, letzterer so viel

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0037-9 DFG

die Titerstellung der Zinnchlorürlösung zu bewirken, nimmt man von der Eisenchloridlösung mit einer Pipette 50 ccm heraus (enthaltend 0,500 g Eisen), verdünnt mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser und erhitzt in einem Becherglase auf Siedehitze. Dann läßt man aus einer Bürette von der Zinnchlorürlösung unter Umrühren zutröpfeln, bis die gelbliche Farbe der Lösung verschwunden ist. Anfänglich läßt man die Zinnchlorürlösung ziemlich rasch zufließen, damit nicht bei allzu langer Dauer des Verfahrens die Eisenlösung stark abkühle; gewahrt man aber an der zunehmenden Entfärbung der Eisenlösung, daß der Vorgang sich seinem Ende nähert, so darf man nur jedesmal zwei bis drei Tropfen zulaufen lassen und muß, da die Entfärbung sich ziemlich langsam vollzieht, nach jedem Zusatze einige Sekunden rühren, bevor man aufs neue zusetzt. Ohne diese Vorsichtsmaßregel läuft man Gefahr, mehrere Kubikzentimeter Zinnchlorürlösung zu viel zuzusetzen, und wenn auch dieser Mehrverbrauch später durch die Nacharbeit mit der Jodlösung nachgewiesen wird, so rächt sich doch jede kleine Ungenauigkeit in der Titerstellung der Jodlösung um so empfindlicher, je mehr man davon gebraucht. Ist die Entfärbung beendet, so vermerkt man die verbrauchte Menge der Zinnchlorürlösung, kühlt ab, setzt Stärkelösung, dann aus einer Bürette oder Meßpipette von der Jodlösung zu, bis die Stärkereaktion bleibend erscheint. Aus der verbrauchten Menge der Jodlösung berechnet man zuerst die überschüssig zugesetzte Menge der Zinnchlorürlösung (welche bei einiger Aufmerksamkeit höchstens einige Zehntel Kubikzentimeter betragen kann), zieht diese von der gesamten verbrauchten Menge der Zinnchlorürlösung ab und erhält so den Reinbedarf an Zinnchlorürlösung, um 0,5 g Eisen nachzuweisen. Eine einfache Rechnung ergibt den Titer der Zinnchlorürlösung, d. h. diejenige Menge Eisen, welche durch 1 ccm derselben nachgewiesen wird (bei richtiger Stärke annähernd 0,015 g).

Von Zeit zu Zeit — längstens jeden Monat — muß man mit Hilfe der vorhandenen Eisenchloridlösung den Titer der Zinnchlorürlösung prüfen, da trotz sorgfältigster Aufbewahrung eine geringe Veränderung des Titers stattzufinden pflegt.

Ausführung der Bestimmung. Man löst 0,8 bis 1,0 g Erz in 25 ccm Salzsäure unter Beachtung der auf S. 5 angegebenen Maßregeln (Glühen bei Anwesenheit kohlenstoffhaltiger Körper, Zusatz von Flußsäure, falls der Rückstand beim Lösen gefärbt ist, nötigenfalls Auf-

---

als möglich vom Filter entfernt und dieses eingeäschert, worauf man die Asche mit dem Niederschlage vereinigt und diesen in einem zuvor ausgeglühten und gewogenen Porzellantiegel (nicht Platintiegel) so lange glüht, bis das Gewicht beständig bleibt. Das Gewicht des geglühten Rückstandes muß 0,7175 g betragen, wobei 3,0 mg auf die darin enthaltenen Fremdkörper entfallen (Filterflasche = 1 mg, P_2O_5 = 0,5 mg, Mn_3O_4 = 1,5 mg). Im übrigen besitzt ein Gewichtsunterschied von 1 mg mehr oder weniger für die Untersuchungen des Betriebes keine Bedeutung.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0038-5 DFG

schließen des Rückstandes durch Schmelzen). Nach beendigter Lösung überzeugt man sich, ob das Erz frei von Eisenoxydul war, indem man auf einem Porzellandeckel einen kleinen Tropfen der Lösung mit einem Tropfen verdünnter Kaliumeisencyanidlösung zusammenbringt[1]). Sollte die Probe die Anwesenheit einer sehr geringen Menge Eisenoxyduls (Chlorürs) nachweisen, so fügt man ein oder zwei Körnchen Kaliumchlorats hinzu, kocht bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs und prüft aufs neue. War die Menge des anwesenden Eisenoxyduls jedoch beträchtlich, so sieht man besser von der Anwendung des Zinnchlorürverfahrens ab (S. 19).

Filtrieren der Lösung ist nur dann erforderlich, wenn der Rückstand gefärbt ist, oder wenn auch geringfügige Abweichungen (0,1 bis 0,2 v. H.) bei der Bestimmung des Eisengehaltes vermieden werden sollen. In diesen Fällen wird der beim Auflösen des Erzes gebliebene Rückstand, wie auf S. 7 beschrieben ist, behandelt; anderenfalls verdünnt man die Lösung ohne weiteres mit Wasser auf mindestens 200 ccm, erhitzt zum Sieden, fügt aus einer Bürette Zinnchlorürlösung hinzu bis zur Entfärbung, kühlt ab, versetzt die Lösung mit einigen Kubikzentimetern Stärkelösung und ermittelt durch Zusatz von Jodlösung die Menge des überschüssig gebrauchten Zinnchlorürs. Das Verfahren ist demnach das gleiche wie bei der Titerstellung der Zinnchlorürlösung. Aus der verbrauchten Menge und dem Titer der Zinnchlorürlösung berechnet man den Eisengehalt der Erzlösung.

β) Chamäleonverfahren. Wesen des Verfahrens. Durch Zusatz von Chamäleonlösung (Kaliumpermanganatlösung) zu einer Lösung, welche Eisenoxydul (Chlorür) nebst freier Säure enthält, wird das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt und die rote Chamäleonlösung entfärbt; sobald die Oxydation des Eisens beendet ist, färbt ein Tropfen der Chamäleonlösung die Flüssigkeit deutlich rot. In schwefelsaurer Lösung vollzieht sich der Vorgang nach der Gleichung:

$$10\,FeSO_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O.$$

Man ist also imstande, mit großer Schärfe die Beendigung des Vorganges zu erkennen und, wenn der Wirkungswert der Chamäleonlösung bekannt ist, den als Eisenoxydul in der Lösung zugegen gewesenen Eisengehalt zu berechnen.

Es ist demnach bei der Anwendung des Verfahrens erforderlich, daß alles zu bestimmende Eisen als Oxydul in der Lösung zugegen sei, und da kaum irgend ein Eisenerz ganz frei von Eisenoxyd ist, muß der Eisenbestimmung stets eine Reduktion des in der Erzlösung enthaltenen Oxyds zu Oxydul (Chlorids zu Chlorür) vorausgehen. Wenn hierdurch die Anwendung des Verfahrens

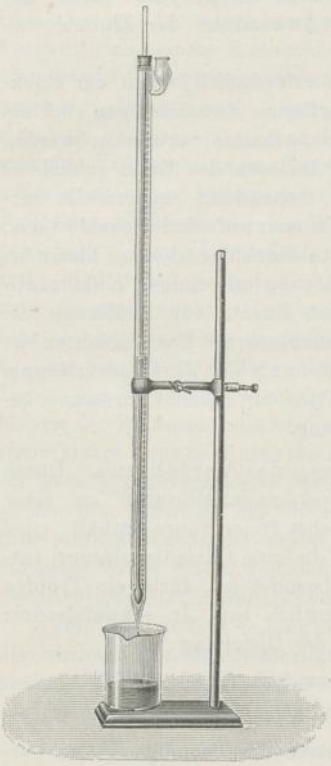
[1]) Vgl. Fußanmerkung 1) auf S. 11.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0039-3 DFG

sich etwas weniger einfach gestaltet als die Anwendung des Zinnchlorürverfahrens in solchen Fällen, wo das Erz nur Eisenoxyd — kein Eisenoxydul — enthält, ist doch der Unterschied nicht erheblich und das Chamäleonverfahren für Untersuchung sämtlicher Eisenerze gut geeignet.

Die Maßflüssigkeit. Man löst 5 g des käuflichen, bei der Aufbewahrung vor Staub geschützten Kaliumpermanganats (übermangansauren Kaliums) in 1 Liter Wasser. 1 ccm dieser Lösung weist ungefähr 0,0085 g metallischen Eisens nach. Bewahrt man die Lösung in gut verstöpselter Flasche an einem schattigen Orte auf, so daß sie vor Einwirkung von Staub und anderen organischen Körpern geschützt ist, so hält sie sich monatelang unverändert. Immerhin ist es zweckmäßig, etwa jeden Monat den Titer zu prüfen. Wegen der Einwirkung der Chamäleonflüssigkeit auf organische Körper sind Quetschhahnbüretten bei ihrer Benutzung nicht empfehlenswert. Gut brauchbar sind in $^1/_{10}$ ccm geteilte Ventilbüretten von 50 bis 75 ccm Inhalt, Fig. 9 [1]) oder auch Hahnbüretten.

Fig. 9.



Die Titerstellung der Chamäleonlösung. In dem Wesen des Reinhardtschen Verfahrens der Eisenbestimmung und den dabei herrschenden Verhältnissen ist es begründet, daß sich die Titerstellung der Chamäleonlösung möglichst genau der Art und Weise des Reinhardtschen Verfahrens anpassen muß. Es ist nämlich jetzt zweifellos bewiesen, daß bei der Reinhardtschen Eisenbestimmung der Verbrauch an Chamäleonlösung nicht genau der Menge des vorhandenen Eisenoxyduls entspricht, sondern größer ist, weil die in der Lösung enthaltene Salzsäure und das Quecksilberchlorür einen Einfluß auf das übermangansaure Kalium ausüben [2]). Ich empfehle deshalb, von einer Lösung

[1]) Das Ventil muß so genau eingeschliffen sein, daß es dicht schließt, ohne ein Einfetten erforderlich zu machen.

[2]) Skrabal, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1903; daraus Müller, Stahl und Eisen 1906, S. 1477. — Ich möchte noch anführen, daß der für die Reinhardtsche Eisenbestimmung gestellte Titer nur 0,008675 betrug, wenn der mit Natriumoxalat gestellte (vgl. S. 34) 0,008705 war.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0040-5 DFG

auszugehen, die eine bekannte Menge von Eisen enthält, und zwar in der Oxydstufe und ferner ungefähr die gleiche Menge Salzsäure wie die zu prüfende Eisenlösung.

Viel ist darüber geschrieben worden, wie man sich eine solche Lösung herstellen solle. Gegen die hier im Laboratorium schon lange übliche Anwendung des Blumendrahtes macht man geltend, daß der Gehalt an Fremdkörpern nicht immer derselbe sei, gegen die Anwendung von Salzen, wie Eisenoxydulammonium, Ferro- und Ferricyankalium, daß sie sich leicht verändern. Außerdem hat man noch vorgeschlagen, elektrolytisch dargestelltes Eisen oder auch ein Eisenerz von bekanntem Eisengehalte zur Herstellung der Lösung zu benutzen.

In jüngster Zeit wird von der Chemikerkommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute reines Eisenoxyd empfohlen, das nach einem besonderen, von Kinder angegebenen Verfahren hergestellt ist[1]) und ziemlich genau 70 v. H. Eisen enthält.

Von einem gut brauchbaren Mittel muß man verlangen, daß es in einer Form vorliegt, die gestattet, den Eisengehalt durch bloße Rechnung zu finden, oder daß man mit Sicherheit den Eisengehalt darin bestimmen kann; daß es ferner in einer Menge von wenigstens einigen Hundert Gramm vollkommen gleichmäßige Zusammensetzung hat und seine Zusammensetzung Monate und selbst Jahre hindurch unverändert beibehält, und daß es schließlich bequem zu erhalten und anzuwenden ist. Daß es frei ist von störenden Bestandteilen, ist eine ganz selbstverständliche Forderung.

Als Urtitersubstanzen kommen drei in Frage: das oben erwähnte, bis zur Gewichtskonstanz geglühte Eisenoxyd mit 70,0 v. H. Eisen, das nach den Angaben Kinders hergestellt ist; das chemisch reine Elektrolyteisen[2]) und Blumendraht, in dem das Eisen auf indirektem Wege durch Ermittelung der Beimengungen bestimmt wird. Die beiden erstgenannten liefern durchaus verläßliche Ergebnisse, ihre Herstellung aber ist langwierig und unbequem; zudem sind für die Darstellung des Elektrolyteisens nicht immer elektrolytische Einrichtungen vorhanden. Meinem Geschmack entspricht nach wie vor am besten der Blumendraht. Wenn es auch richtig sein mag, daß er nicht an allen Orten die gleiche Zusammensetzung hat, weil doch der gesamte Blumendraht nicht in ein und demselben Prozesse hergestellt ist, so ist doch aber in einer Menge von einem Kilogramm, die man von einem Lieferanten bezieht, die Zusammensetzung in allen Teilen ganz genau dieselbe. In dem hiesigen Eisenhüttenlaboratorium, in dem schon jahrelang Blumendraht verwendet wird, ist noch nie eine gegenteilige Beobachtung gemacht worden. Stets betrug die Gesamtmenge der dem Eisen beigemengten Stoffe 0,45 v. H. (Si = 0,020, Mn = 0,202, P = 0,044,

[1]) „Stahl und Eisen" 1910, S. 413.
[2]) Skrabal, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1904, S. 97.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0041-0 DFG

S = 0,060, Cu = 0,070, C = 0,050). Dabei ist es möglich, diese Beimengungen mit dem höchsten Grade der Genauigkeit zu bestimmen. Wenn nun gesagt wird[1]), daß angerosteter Draht nicht rostfrei zu machen sei, so muß ich dem auf Grund meiner Erfahrungen widersprechen. Wir gebrauchen einen Blumendraht von etwa 0,6 mm Stärke, der vor der Verwendung ausgespannt und mit feinem Schmirgelpapier so lange bearbeitet wird, bis er völlig rostfrei ist. Schließlich wird er mit Fließpapier, das man mit absolutem Alkohol tränken kann, sauber abgewischt. Der so behandelte Draht hat selbst unter der Lupe keine Spuren von Rost gezeigt. Außerdem bleibt ja immer noch das Mittel, die letzten Spuren durch Glühen einer Anzahl fertig gewickelter Bündchen in einem reinen Wasserstoffstrome (Reinigung durch eine Lösung von Bleioxyd in Kalilauge, Trocknung durch konzentrierte Schwefelsäure und Phosphorsäure) zu entfernen, ein Mittel, das ich übrigens nie habe anwenden müssen[2]). In einem Exsikkator über Schwefelsäure aufbewahrt, halten sich die Bündchen jahrelang rostfrei.

Im Jahre 1906 hat sich nun die Firma Felten u. Guilleaume-Lahmeyerwerke (A.-G.) auf den Rat des Herrn Alexander Müller in Rotterdam[3]) entschlossen, eigens für den Gebrauch im Laboratorium einen Eisendraht von möglichster Reinheit herzustellen. Der Draht wird, mit einer dünnen Fettschicht bekleidet, von C. Gerhardt in Bonn in den Handel gebracht; sein Wirkungswert entspricht einem Gehalte von 99,91 v. H. chemisch reinem Eisen[4]). Jeder Sendung wird die fertige chemische Analyse beigefügt. Es bietet sich also in diesem neuen Drahte auch für die, die sich nicht selbst die Mühe einer Untersuchung machen wollen, ein durchaus sicheres Ausgangsmaterial für die Herstellung der Urtiterlösung.

Nun ist es zweifellos bequemer, statt des Blumendrahtes, der erst nach vollzogener Lösung eine Oxydation mit Kaliumchlorat erfordert, gleich ein in der Oxydstufe vorliegendes Eisenoxyd zu benutzen. Zu dem Zwecke habe ich von der Firma Kahlbaum in Berlin ein Oxyd bezogen, das jenen oben erwähnten Anforderungen entsprach, aber nur einen Eisengehalt von 69,50 v. H. ergab. Ein anderes stärker geglühtes wies einen solchen von 69,84 v. H. auf, war aber sehr schwer löslich. Ich beschloß deshalb, jenes erste, leicht lösliche Eisenoxyd zu Titerstellungen zu benutzen, nachdem sein Eisengehalt mit Hilfe des weichen Eisendrahtes als Urtitersubstanz aufs genaueste festgestellt worden war, und habe damit die besten Erfahrungen gemacht.

---

[1]) „Stahl und Eisen" 1910, S. 412.

[2]) Die Reduktion braucht nur 5 bis 10 Minuten zu dauern, wobei man die geringen, kaum merkbaren Verluste an Schwefel getrost vernachlässigen kann.

[3]) „Stahl und Eisen" 1906, Nr. 24, S. 1478.

[4]) Diese von Müller an demselben Orte angegebene Zahl habe ich als richtig bestätigen können.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0042-6 DFG

Ausführung der Titerstellung. Von dem Eisendrahte, der von der Firma Felten u. Guilleaume-Lahmeyerwerke (A.-G.) hergestellt wird, macht man sich 3 bis 4 cm lange Bündchen von je 0,5 g Gewicht[1]), reinigt dann den Draht von der anhaftenden Fettschicht, indem man ihn nacheinander in drei Gläser, die mit Äther gefüllt sind, hineintaucht, und bewahrt dann die Bündchen im Exsikkator auf. Zur Titerstellung wägt man ein solches Bündchen genau ein, bringt es in einen Meßkolben von 200 bis 300 ccm Inhalt und löst es in 25 ccm Salzsäure von 1,124 spez. Gew. unter Erwärmen auf. Nach dem Lösen verdünnt man mit destilliertem Wasser, bis der Kolben zur Hälfte gefüllt ist, bringt 0,5 g Kaliumchlorat in die Lösung und erhitzt unter mäßigem Kochen, bis der Chlorgeruch, wenn nicht ganz, so doch nahezu verschwunden ist. Alsdann gießt man den Inhalt des Kolbens in ein Becherglas von 250 bis 300 ccm aus, fügt noch 10 bis 15 ccm Salzsäure hinzu und erhitzt die 150 bis 175 ccm betragende Flüssigkeit bis zum Sieden. Ohne das Becherglas von der Flamme zu nehmen, findet nun die Reduktion mit Zinnchlorür statt. Man benutzt hierfür dieselbe Zinnchlorürlösung wie vorher bei der Eisenbestimmung nach dem Zinnchlorürverfahren oder besser eine etwas stärkere und läßt sie tropfenweise aus einer Tropfflasche in die Eisenlösung fließen, letztere immer fleißig dabei durchrührend[2]), bis die gelbe Eisenchloridlösung farblos[3]) geworden ist. Man hüte sich jedoch, einen großen Überschuß zu nehmen, weil das später in größeren Mengen sich ausscheidende Quecksilberchlorür einen deutlichen Einfluß auf die Chamäleonlösung ausübt. Besonders gegen Ende der Einwirkung empfiehlt es sich, jedesmal vor erneutem Zusatze die Lösung einige Sekunden zu rühren und abzuwarten, ob nicht hierbei bereits Entfärbung eintritt, auch tut man gut, eine verdünntere Zinnchlorürlösung in einem Tropfgläschen nach Schuster bereitzuhalten und diese anzuwenden, wenn die Eisenlösung nur noch schwach gelblich gefärbt ist. Ist man sich bewußt, mit dem Zusatze über das Maß des Erlaubten hinausgegangen zu sein, oder ist man unsicher, wie die Reduktion ausgefallen ist, so kann man sich in der Weise helfen, daß man eine stark verdünnte Wasserstoffsuperoxydlösung tropfenweise zusetzt, bis die Eisenlösung eben wieder schwach gelb zu werden beginnt. Die abermalige Entfärbung erfolgt dann mit der vorerwähnten verdünnten Zinnchlorürlösung unter den größten Vorsichtsmaßregeln. (Ich habe gesehen, daß diese Arbeitsweise in der Hand der sie hier im Eisenhüttenlaboratorium ausübenden Studenten

---

[1]) Die Länge des hierzu erforderlichen Drahtes beträgt etwa 2,10 m.

[2]) Früher ereignete es sich sehr oft, daß hierbei die Gläser zerschlagen wurden; seit der Anschaffung von hohlen Glasstäben ist das nicht mehr vorgekommen.

[3]) Die in der Lösung befindlichen Eisenoxydulsalze verleihen besonders der heißen Lösung einen geringen Stich ins Grüne. Es läßt sich aber doch das Verschwinden der gelben Farbe der Eisenchloridlösung deutlich beobachten.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0043-2 DFG

die besten Erfolge gehabt hat.) Zu der so reduzierten noch heißen Eisenlösung gibt man, um den Überschuß an Zinnchlorür unschädlich zu machen, 5 ccm einer gesättigten Quecksilberchloridlösung, rührt eine halbe Minute die Flüssigkeit gut durch und läßt in kaltem Wasser erkalten. Es findet eine Umwandlung nach folgender Gleichung statt:

$$SnCl_2 + 2\,HgCl_2 = SnCl_4 + 2\,HgCl.$$

Nur eine geringe Trübung, von ausgeschiedenem Quecksilberchlorür herrührend, ist nach dem Erkalten wahrzunehmen, wenn man sorgfältig gearbeitet hat, während sich bei größerem Überschuß von Zinnchlorür sofort ein schwarzer Niederschlag von metallischem Quecksilber ausscheidet. Den Inhalt des Becherglases spült man nun in eine große, 1,5 bis 2 Liter fassende, weiße Porzellanschale, fügt 25 ccm einer Mangansulfat-Phosphorsäurelösung[1]) hinzu und verdünnt mit 1 Liter Wasser. (Der Zusatz von Mangansulfat[2]) verhütet die Einwirkung der Chamäleonlösung auf die Salzsäure, der Zusatz von Phosphorsäure[3]) in Verbindung mit Schwefelsäure soll das Erkennen des Endpunktes der Oxydation erleichtern, indem sich statt der stark gelb gefärbten Chloride die Phosphate und Sulfate des Eisens bilden.) Alsdann läßt man aus der Bürette von der Chamäleonlösung unter stetem Umrühren zutropfen. Die Art des Titrierens, d. h. ob man die Chamäleonlösung langsam oder rasch zufließen läßt, übt einen wesentlichen Einfluß auf das Ergebnis aus, indem bei beschleunigtem Zusatze mehr Titerflüssigkeit verbraucht wird als bei mäßigem. Man hat deshalb bei der Titerstellung und bei der Eisenbestimmung selbst eine vollkommen gleiche Arbeitsweise einzuhalten. Anfänglich verschwindet die rote Farbe der Tropfen sogleich, später langsamer, bis plötzlich eine Rosafärbung die Flüssigkeit durchdringt. In der weißen Porzellanschale ist der Augenblick, wo die Einwirkung beendet ist, gut zu erkennen. Nach einigen Sekunden verschwindet die Färbung infolge der Einwirkung der im Überschusse anwesenden Säure wieder, ohne daß jedoch ein erneuter Zusatz gegeben werden darf. Aus der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter der Chamäleonlösung berechnet man deren Titer, d. h. diejenige Menge Eisen, welche durch 1 ccm nachgewiesen wird (Reinhardts Verfahren).

Ausführung der Bestimmung. Man löst 0,7 bis 1 g Erz unter den früher (S. 5 und 7) angegebenen Maßregeln in 25 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gew. in einem bedeckten Becherglase oder Erlenmeyer-

---

[1]) Man löst 110 g kristall. Mangansulfat ($MnSO_4 + 4\,H_2O$) in 500 bis 600 ccm Wasser, fügt 138 ccm Phosphorsäure vom spez. Gew. 1,7 und 130 ccm konzentrierter Schwefelsäure hinzu und verdünnt mit Wasser auf 1 Liter.

[2]) Durch Cl. Zimmermann eingeführt. Vgl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1881, S. 779.

[3]) Von C. Reinhardt empfohlen. „Stahl und Eisen" 1884, S. 709, und Chem.-Ztg. 13, 323.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0044-8 DFG

kolben auf[1]), erhitzt die Lösung, nachdem sie auf 150 ccm verdünnt worden ist und man sich überzeugt hat, daß der Rückstand weiß ist, bis nahe zum Sieden[2]), fügt, um das vorhandene Eisenchlorid zu Chlorür zu reduzieren, tropfenweise Zinnchlorürlösung zu der heißen Erzlösung bis zur Entfärbung und verfährt übrigens ganz so wie bei der Titerstellung der Chamäleonlösung mit Normaleisenlösung nach Reinhardts Verfahren (S. 29). Will man zum Verdünnen der mit Zinnchlorür reduzierten und mit Quecksilberchlorid versetzten Lösung statt 1 Liter destillierten Wassers Leitungswasser verwenden, so muß man durch einen Versuch feststellen, wieviel der Chamäleonlösung durch die oxydierbaren Bestandteile des mit Schwefelsäure angesäuerten Leitungswassers (organische Körper, Eisenoxydul) entfärbt wird, um diesen Betrag in Rechnung stellen zu können.

c) Die Bestimmung des Mangans. α) Wesen des Verfahrens. Auch diese Bestimmung erfolgt maßanalytisch. Das von Volhard zuerst eingeführte und von Wolff etwas vereinfachte Verfahren[3]) eignet sich sowohl zur Untersuchung von Manganerzen als manganhaltigen Eisenerzen und ist in 1 bis 2 Stunden durchführbar. Es beruht auf der Oxydation von Manganoxydulsalz (Manganchlorür) in neutraler Lösung durch Kaliumpermanganat unter Bildung von Mangansuperoxyd.

Zur Neutralisation der manganhaltigen Lösung dient reines Zinkoxyd, welches in Wasser aufgeschlämmt ist[4]). Ein geringer Überschuß

---

[1]) War beim Lösen die Salzsäure stark weggedampft, so ist es nötig, sie vor der Reduktion mit Zinnchlorür wieder durch 10 bis 15 ccm Salzsäure von 1,124 spez. Gew. zu ersetzen.

[2]) Mußte man den Rückstand mit Soda und Pottasche aufschließen, so ist zu empfehlen, das Eisen aus der salzsauren Lösung mit Ammoniak in Siedehitze auszufällen und nach dem Auswaschen wieder in wenig Salzsäure zu lösen, um alsdann diese mit der Hauptlösung zu vereinigen. Der Grund, warum so zu verfahren ist, liegt darin, daß die vielen Alkalichloride auf die Chamäleonlösung einwirken könnten. (Skrabal, Zeitschr. f. analyt. Chem. 1903; Auszug daraus von Müller, „Stahl und Eisen" 1906, S. 1479.)

[3]) „Stahl und Eisen" 1891, S. 377.

[4]) Das in Chemikalienhandlungen käufliche Zinkoxyd enthält nicht selten organische Körper, Schwefelzink, Schwefelcadmium oder metallisches Zink und entfärbt deshalb einen Teil der später zugesetzten Chamäleonlösung. Man verlange daher „Zinkoxyd, unempfindlich gegen Chamäleonlösung". Nach de Koninck (Revue universelle des mines, série 4, Vol. 6) prüft man das Zinkoxyd am zweckmäßigsten auf seine Reinheit, indem man 2 bis 3 g davon in einem Porzellanmörser mit 20 bis 30 ccm Wasser verreibt, in welchem man 0,5 bis 1 g reinen Eisenalaun gelöst hat, und dann nach und nach verdünnte Schwefelsäure zufügt, bis sich alles gelöst hat, ohne einen beträchtlichen Überschuß davon anzuwenden. Ein Tropfen der Chamäleonflüssigkeit muß alsdann die Lösung rot färben. Waren dagegen Sulfüre oder metallisches Zink zugegen, so wird beim Auflösen ein Teil des Eisenoxyds zu Oxydul reduziert und man gebraucht eine entsprechende Menge Chamäleonlösung zu dessen Wiederoxydation.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0045-3 DFG

von Zinkoxyd ist notwendig, um die Entstehung von freier Chlorwasserstoffsäure zu verhindern, welche bei der Verarbeitung salzsaurer Lösungen die vollständige Ausfällung des Mangans hintertreiben würde:

$$3\,MnCl_2 + 2\,KMnO_4 + 2\,ZnO = 2\,KCl + 5\,MnO_2 + 2\,ZnCl_2\,^{1)}.$$

Ein unnötig großer Überschuß des Zinkoxyds erschwert dagegen die genaue Erkennung der Endreaktion.

Als Maßflüssigkeit benutzt man die nämliche Chamäleonlösung wie bei der Eisenbestimmung nach dem Chamäleonverfahren. Indem man den gefundenen Titer auf Eisen mit 0,2952 multipliziert, erhält man den Titer auf Mangan.

Die Ziffer ergibt sich aus einem Vergleiche der obigen Gleichung für die Mangantitration mit der auf S. 25 mitgeteilten Gleichung für die Eisentitration:

1. $3\,MnCl_2 + 2\,KMnO_4 + 2\,ZnO = 2\,KCl + 5\,MnO_2 + 2\,ZnCl_2,$
   $3\,(55 + 71{,}4) + \cdots$
2. $10\,FeSO_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4$
   $+ 2\,MnSO_4 + 8\,H_2O,$
   $10\,(55{,}9 + 32 + 64) + \cdots$

Man sieht, daß 559 Gewichtsteile Eisen 165 Gewichtsteilen Mangan entsprechen, weil sie dieselbe Menge an übermangansaurem Kalium erfordern. Demnach entspricht 1 Gewichtsteil Eisen $\frac{165}{559} = 0{,}2952$ Gewichtsteilen Mangan, oder mit anderen Worten: man muß den Titer der Chamäleonlösung auf Eisen mit 0,2952 [2]) multiplizieren, um den auf Mangan zu erhalten.

---

[1]) Ohne die Anwesenheit des Zinkoxyds würde der Vorgang folgendermaßen verlaufen:

$$3\,MnCl_2 + 2\,KMnO_4 + 2\,H_2O = 2\,KCl + 5\,MnO_2 + 4\,HCl.$$

[2]) Manche Chemiker behaupten, die Reaktion bei der Mangantitration vollzöge sich nicht genau in dem durch die Gleichung dargestellten Sinne, sondern der entstehende Niederschlag von Mangansuperoxyd enthalte weniger Sauerstoff als der Formel entspricht. Es ist diese Behauptung folgendermaßen erklärlich: Das entstehende Mangansuperoxyd hat säureähnlichen Charakter und vermag mit Basen salzartige Verbindungen einzugehen von der allgemeinen Form ($x\,MnO_2 . y\,RO$), worin R ein zweiwertiges Element bezeichnet. R kann nun aber auch das Mangan selbst sein. In diesem Falle entzieht sich ein Teil des Mangans der Oxydation und der Verbrauch an Chamäleonlösung fällt infolgedessen zu gering aus. Ich bin der Ansicht, daß diese Erscheinung hier lediglich einem mißlichen Zinkoxydüberschusse zuzuschreiben ist. (Natürlich darf die Lösung auch kein freies Chlor, durch Zusatz von Kaliumchlorat entstanden, enthalten.) Die Abweichung von der Reaktionsgleichung wird auch größer, je mehr Zinkoxyd im Überschusse vorhanden ist. Neben anderen Umständen, die ich nicht zu beurteilen vermag, ist wohl hauptsächlich dem, daß bei verschieden großem Zinkoxydüberschusse auch der Sauerstoffgehalt des Mangansuperoxydniederschlages verschieden ist, es zuzuschreiben,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0046-9 DFG

Jener durch das auf S. 29 beschriebene Verfahren gefundene Titer auf Eisen ist hier allerdings nicht zugrunde zu legen, weil dort die Arbeitsweise ganz den besonderen Verhältnissen der Reinhardtschen Eisenprobe angepaßt wurde. Vielmehr ist der Titer zu benutzen, der sich genau nach dem Reaktionsverlauf der Gleichung 2. ergibt. Um ihn festzustellen, kann man reines Elektrolyteisen unter Luftabschluß in verdünnter Schwefelsäure auflösen und dann das entstehende Eisenoxydul mit Chamäleonlösung oxydieren. Die Herstellung von reinem Elektrolyteisen ist aber so umständlich und mißlich, daß ich dieses Verfahren für ein Betriebslaboratorium nicht empfehlen möchte.

Man benutzt ferner für den Zweck das von Mohr empfohlene Eisenoxydulammoniumsulfat, dessen Gehalt an chemisch reinem Eisen genau $^1/_7$ seines Gewichtes beträgt. Die Ergebnisse sind, wenn das Salz frisch ist, sehr befriedigend, aber doch nur wenige Monate verläßlich, weil alsdann das Salz anfängt, sich zu verändern. Will man es anwenden, so wägt man 1,5 bis 2 g davon ein, löst es in 200 ccm Wasser und 20 ccm verdünnter Schwefelsäure auf und läßt Chamäleonlösung bis zur Rotfärbung zutropfen.

Mit gutem Erfolge bedient man sich auch oxalsaurer Salze und reiner Oxalsäure selbst für die Titerstellung, da die Oxalsäure durch Chamäleonlösung bei Gegenwart von freier Säure glatt zu Kohlensäure oxydiert wird. Man kann dann den Titer der Maßflüssigkeit auf Oxalsäure oder ihre Salze beziehen, oder man rechnet ihn, wie das meist geschieht, auf Eisen um. Wir wollen an einem Beispiele sehen, in welcher Weise der Titer, gestellt mit Hilfe von Natriumoxalat, umgerechnet wird. Wir betrachten die Reaktionsgleichungen für die

---

daß die für die Zahl 0,2952 durch die praktische Erfahrung gefundenen Zahlen nicht übereinstimmen. Herting gibt als die ihm richtig erscheinende Ziffer 0,308 an (Zeitschr. f. angew. Chem. 1899, S. 1194). Mir selbst ist ein Laboratorium bekannt, das mit der Zahl 0,300, ein anderes, das mit der Zahl 0,303 arbeitet (vgl. über andere Zahlen den nachfolgend erwähnten Bericht). Auf Anregung von Professor de Koninck in Lüttich haben vier Laboratorien verschiedener Länder eingehende Versuche hierüber angestellt. Das Schlußergebnis dieser Versuche lautet: jeder muß den Titer der Chamäleonlösung auf Mangan für sich selbst stellen und zwar mit einer Manganverbindung von bekanntem Mangangehalte. Empfohlen werden für den Zweck das dem Mohrschen Salze isomorphe Mangan-Ammoniumsulfat $[(NH_4)_2, Mn(SO_4)_2, 6\,H_2O]$, das durch Auflösen der Komponenten in Wasser und wiederholte Kristallisation rein zu erhalten ist, und ferner das Mangansulfat, das aus jenem Doppelsalze durch vorsichtiges Glühen gewonnen wird. (Bericht der Intern. Analysenkommission an den VI. Intern. Kongreß f. angew. Chemie in Rom 1906.) — Meine Erfahrungen, die ich durch viele Untersuchungen von Manganerzen und Eisenmanganlegierungen gesammelt habe, gehen dahin, daß die theoretische Zahl 0,2952 richtig ist, nicht allein für mich, sondern auch für die hier im Eisenhüttenlaboratorium arbeitenden Studierenden, wenn sie genau meine Angaben, insbesondere über den Zinkoxydzusatz, beachten. — Ausführliches in „Stahl und Eisen" 1909, Nr. 49.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0047-5 DFG

Oxydation der Oxalsäure im Natriumoxalat und die für die Oxydation des Eisenoxyduls durch Kaliumpermanganat nebeneinander:

$$1.\quad 5\,Na_2C_2O_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 10\,CO_2,$$
$$5\,.\,134{,}1 + \cdots$$

$$2.\quad 10\,FeO + 2\,KMnO_4 + 18\,H_2SO_4 = 5\,Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 18\,H_2O,$$
$$10\,(55{,}9 + 16) + \cdots$$

und sehen, daß 670,5 Gewichtsteile Natriumoxalat dieselbe Menge Chamäleonlösung erfordern wie 559 Gewichtsteile Eisen; demnach entsprechen 1 Gewichtsteil Natriumoxalat $\frac{559}{670{,}5} = 0{,}8337$ Gewichtsteile Eisen. Man muß also den Titer der Permanganatlösung auf Natriumoxalat mit 0,8337 multiplizieren, um den auf Eisen zu finden.

Außer dem hier schon genannten Natriumoxalat (nach Sörensen dargestellt) werden noch das Kaliumtetraoxalat ($HKC_2O_4 + H_2C_2O_4 + 2\,H_2O$) und die kristallisierte Oxalsäure verwendet [1]). Frisch bezogen, liefern alle drei Substanzen tadellose Werte; nach mehreren Monaten aber haben sich das Kaliumtetraoxalat und die kristallisierte Oxalsäure verändert und die hiermit gefundenen Zahlen sind nicht mehr ganz verläßlich. Bei dem Natriumoxalat ist keine Veränderung zu bemerken, vielmehr ist der Wirkungswert desselben während der ganzen Beobachtungszeit von vier Jahren stets der gleiche geblieben. Es bildet somit das Natriumoxalat ein ebenso bequemes wie sicheres Mittel zur Titerstellung der Chamäleonlösung, das ich bestens empfehlen kann.

Ausführung der Titerstellung. Man wägt 0,3 bis 0,4 g Natriumoxalat ein, bringt das Salz in ein Becherglas von 400 bis 500 ccm und löst es in 250 ccm Wasser unter Zusatz von 25 ccm verdünnter Schwefelsäure auf. Dann erhitzt man über offener Flamme auf 70 bis 80° C, d. h. auf jene Temperatur, bei welcher man das Glas noch eben berühren kann, ohne sich sogleich zu verbrennen. Bei zu starker Erhitzung wird leicht ein kleiner Teil der Oxalsäure zersetzt, bei zu niedriger Temperatur verläuft die Einwirkung der Chamäleonlösung langsam, und die Reaktion wird undeutlich. In die heiße Lösung läßt man aus der Bürette Permanganatlösung eintropfen; anfangs ist der Reaktionsverlauf sehr langsam, und die Entfärbung der Lösung dauert lange; hat man aber erst eine Anzahl von Kubikzentimetern zugesetzt, so ver-

---

[1]) Die genannten Verbindungen sind von drei Fabriken bezogen worden; tadellos waren nur die von Dr. Heinr. König u. Co. (Leipzig-Plagwitz) und Merck (Darmstadt), während die von der sonst renommierten Kahlbaumschen Fabrik bezogenen zu wünschen übrig ließen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0048-1 DFG

schwinden von nun an die Tropfen immer schnell[1]). Erst gegen Ende der Oxydation wird die Einwirkung wieder langsamer, und schließlich zeigt eine andauernde leichte Rosafärbung der Flüssigkeit an, daß man mit dem Zusatze der Chamäleonlösung aufhören muß. Man dividiert mit der Zahl der verbrauchten Kubikzentimeter in die Einwage, um den Titer auf Natriumoxalat zu finden. Durch Multiplikation dieser Zahl mit 0,8337 ergibt sich dann der Titer auf Eisen. Diesen Titer der Chamäleonlösung auf Eisen werden wir allen folgenden Titerberechnungen zugrunde legen[2]).

Ausführung der Bestimmung. Man löst in einem 500 ccm-Kolben mit Marke:

von rohen Spateisensteinen, Sphärosideriten, Magnet-, Braun- und Roteisensteinen 5 g in 80 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gew.;
von gerösteten Spaten oder Sphärosideriten 3 g in 50 ccm Salzsäure;
von ärmeren Manganerzen 1 g, von reicheren 0,6 g in 20 ccm Salzsäure

nötigenfalls unter Zusatz einiger Tropfen Flußsäure, falls ein gefärbter Rückstand hinterbleiben sollte (S. 7).

Enthält das Erz Eisenoxydul (Prüfung eines Tropfens der Lösung nach S. 11), so fügt man nach beendigtem Lösen, nachdem die Flüssigkeit mit etwa $^1/_4$ Liter Wasser verdünnt und abgekühlt worden ist, Kaliumchlorat hinzu, ohne einen erheblichen Überschuß anzuwenden, und zwar gebraucht man bei rohen Spaten, Sphärosideriten oder Magneteisenerzen für je 1 g Erz 0,15 g Kaliumchlorat, bei gerösteten Erzen 0,1 g. Man kocht, bis der Chlorgeruch verschwunden ist, überzeugt

---

[1]) Gibt man unmittelbar vor dem Zusatze der Chamäleonlösung in die im Becherglase befindliche heiße Flüssigkeit noch etwa 0,5 g gelöstes Mangansulfat, so tritt die anfängliche Verzögerung in der Reaktion nicht ein. (Skrabal, Kinematik der Oxalsäurereaktion, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1904, Heft 42.) Das Mangansulfat darf natürlich übermangansaures Kalium nicht reduzieren.

[2]) In einigen Laboratorien ist es üblich, direkt den Titer auf Natriumoxalat zugrunde zu legen. Ich will deshalb an einem Beispiele zeigen, wie man daraus den Titer für die Manganbestimmung nach dem Volhard-Wolffschen Verfahren berechnet.

Reaktionsgleichung bei der Oxydation des Natriumoxalats:

$$5\,Na_2C_2O_4 + 2\,KMnO_4 + 8\,H_2SO_4 = 5\,Na_2SO_4 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 10\,CO_2,$$
$$5 \,.\, 134 + \cdots$$

Reaktionsgleichung bei dem Verfahren von Volhard-Wolff:

$$3\,MnCl_2 + 2\,KMnO_4 + 2\,ZnO = 2\,KlCl + 5\,MnO_2 + 2\,ZnCl_2,$$
$$3\,(55 + 71{,}4) + \cdots$$

670,5 Gewichtsteile $Na_2C_2O_4$ entsprechen 165 Gewichtsteilen Mn, weil sie dieselbe Menge Chamäleonlösung erfordern; dann entsprechen 1 Gewichtsteil $Na_2C_2O_4$ $\frac{165}{670{,}5} = 0{,}2461$ Gewichtsteile Mn. Man muß also den Titer auf Natriumoxalat mit 0,2461 multiplizieren, um den auf Mn zu erhalten.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0049-9 DFG

sich durch Prüfung eines Tropfens der Lösung auf einem Porzellandeckel mit einer verdünnten Lösung von rotem Blutlaugensalz (S. 11), ob alles Eisenchlorür in Chlorid umgewandelt ist, läßt abkühlen, verdünnt bis zur Marke und schüttelt gut um. Für jeden einzelnen Versuch nimmt man mit einer Pipette 100 ccm heraus, bringt die Probe in einen Erlenmeyerkolben von etwa $1^1/_2$ Liter Inhalt, fügt bei Manganerzlösungen 300 bis 400 ccm, bei Eisenerzlösungen 500 bis 600 ccm Wasser hinzu, erwärmt bis nahe zum Sieden und versetzt die Lösung nach und nach mit aufgeschlämmtem Zinkoxyd, bis sie gerinnt, d. h. bis das Eisenoxyd in großen Flocken sich abscheidet, während die darüber stehende Flüssigkeit farblos und durchsichtig sein muß. Liegt ein ganz eisenarmes Manganerz zur Untersuchung vor, so daß bei dem Zusatze des Zinkoxyds kein deutlicher Niederschlag entstehen kann, so füge man zur besseren Erkennung des richtigen Zeitpunktes 2 bis 3 ccm der auf S. 22 erwähnten Eisenchloridlösung hinzu [1]). Ein reichlicher Überschuß des Zinkoxyds ist zu vermeiden. Weder darf die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit milchig erscheinen, noch darf der Niederschlag seine tiefbraune Farbe verlieren; gerade das in einigermaßen erheblicher Menge in den Niederschlag eingemischte Zinkoxyd ist die Veranlassung, daß man zu wenig Mangan findet. Ist das trotz aller Vorsicht der Fall, so fügt man tropfenweise unter Umschütteln ganz verdünnte Salzsäure hinzu. Daß jedoch ein geringer Überschuß des Zinkoxyds zurückbleiben müsse, wurde oben erwähnt. Er ist am Boden des Kolbens, wenn man diesen emporhebt und von unten betrachtet, leicht erkennbar [2]). Nunmehr erhitzt man, ohne zu filtrieren, weiter bis zum Sieden und beginnt dann mit dem Zusatze der Chamäleonlösung aus einer Bürette. Bei der Untersuchung von Erzen, über deren Mangangehalt nichts bekannt ist, stellt man zunächst eine Vorprüfung an, indem man die Chamäleonlösung in Mengen von je 2 ccm hinzufügt. Nach jedem Zusatze schüttelt man tüchtig und läßt alsdann den in der Flüssigkeit vorhandenen Niederschlag sich so weit absetzen, bis die

---

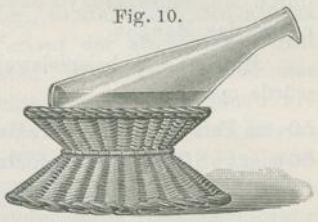
[1]) Es muß natürlich der zur Herstellung dieser Lösung dienende Draht manganfrei sein, was bei dem durch die Firma Felten u. Guilleaume-Lahmeyerwerke gelieferten der Fall ist. — Ich selbst bediene mich sehr häufig dieses Mittels nicht, sondern setze so viel Zinkoxyd hinzu, daß die Lösung einen ganz dünnen Schleier zeigt. Man kann übrigens auch durch Prüfen mit Lackmuspapier leicht den Zeitpunkt ermitteln, wo keine freie Säure mehr vorhanden ist.

[2]) Oft kommt es vor, daß auf dem Boden des Kolbens schon weißes Zinkoxyd wahrzunehmen ist, wenn die Lösung noch gelb erscheint, also noch sauer ist. Es ist das darauf zurückzuführen, daß das Zinkoxyd Körnchen enthält, die von der schwach sauren Flüssigkeit nicht aufgelöst werden. Die Erscheinung tritt auch dann ein, wenn das Zinkoxyd im Mörser gut mit Wasser verrieben wird, ist aber für die Richtigkeit der Bestimmung nicht von Belang. Man füge weiter Zinkoxyd hinzu, bis die Lösung farblos wird. Beim Kochen darf jedoch die Flüssigkeit nicht milchig werden, auch muß der Niederschlag tief braun bleiben.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0050-0 DFG

Farbe der Lösung deutlich zu erkennen ist. Legt man dabei den Kolben schräg in einen Korb (Fig. 10), so läßt sich am Rande der Flüssigkeit schon nach wenigen Sekunden deren Farbe erkennen. Ist die Flüssigkeit rot gefärbt, so kocht man auf und schüttelt nochmals tüchtig um. Bleibt die Rotfärbung bestehen, so ist der Versuch beendet, im anderen Falle aber weiter Chamäleonlösung hinzuzusetzen. In den meisten Fällen ist nach Beendigung des Vorversuchs die Lösung stark rot gefärbt, also übertitriert. Man mißt sich alsdann für den Hauptversuch von der auf S. 36 erwähnten Lösung wiederum 100 ccm ab und bereitet sie in der beschriebenen Weise sorgfältig für die Titration vor. Nunmehr gibt man aber ziemlich die ganze erforderliche Menge an Chamäleonlösung mit einem Male hinzu und vollendet dann durch allmählich gegebene kleinere Zusätze die Bestimmung[1]). Ist der Mangangehalt des Erzes bekannt, so berechnet man die ungefähr erforderliche Menge der Chamäleonlösung und verfährt dann ebenso. Stets ist aber bei eingetretener Rotfärbung zu prüfen, ob sie beim Aufkochen und Schütteln bestehen bleibt. Die Lösung ist richtig titriert, wenn sie beim Hindurchsehen blaß rosa erscheint.

Fig. 10.



β) Das v. Knorresche Persulfatverfahren für die Untersuchung von Manganerzen. Wesen des Verfahrens. Das Mangan wird in schwefelsaurer oder wenig Salpetersäure enthaltender Lösung durch Kochen mit Ammoniumpersulfat als Mangansuperoxydhydrat ausgefällt. Das in der Kälte beständige Manganpersulfat zerfällt in der Hitze gemäß der Gleichung

$$MnS_2O_8 + 3\,H_2O = MnO_2 . H_2O + 2\,H_2SO_4$$ [2]).

Der Niederschlag wird dann nach dem Erkalten der Flüssigkeit durch Zusatz von Eisenvitriollösung wieder gelöst und das Mangan aus der durch das Superoxyd oxydierten Eisenmenge berechnet nach der folgenden Gleichung:

$$MnO_2 + 2\,FeO + 4\,H_2SO_4 = Fe_2(SO_4)_3 + MnSO_3 + 4\,H_2O,$$
$$55 + 32 + 2\,(55{,}9 + 16) + \cdots$$

Es entsprechen hier 111,8 Gewichtsteilen Eisen 55 Gewichtsteile Mangan; 1 Gewichtsteil Fe entsprechen $\frac{55}{111{,}8} = 0{,}492$ Gewichtsteile

[1]) Manche Chemiker glauben, daß gerade diese Art der Titration zu befolgen ist, wenn man mit der Zahl 0,2952 (S. 32) rechnet.

[2]) Stellt man sich die Wirkung des Ammoniumpersulfats rein oxydierend vor, so lautet die den Vorgang ausdrückende Gleichung:

$$MnSO_4 + (NH_4)_2S_2O_8 + 3\,H_2O = MnO_2H_2O + 2\,(NH_4)HSO_4 + H_2SO_4.$$

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0051-6 DFG

Mn[1]). Die Menge des höher oxydierten Eisens findet man dadurch, daß man ein genau abgemessenes Volumen der Eisenvitriollösung zufügt und dann den noch als Oxydul übrig gebliebenen Teil des Eisens mit Chamäleonlösung zurücktitriert. Hat man nun durch eine zweite Titration in genau dem gleichen Volumen der Eisenvitriollösung die Gesamtmenge des vorhandenen Eisens festgestellt, so gibt die Differenz in dem Verbrauche der Chamäleonlösung bei beiden Titrationen, multipliziert mit dem Titer auf Eisen, diejenige Eisenmenge an, die bereits durch Mangansuperoxyd oxydiert war. Diese, multipliziert mit 0,492, ergibt das Mangan.

Hätten wir beispielsweise 50 ccm $FeSO_4$-Lösung zugefügt, so würde man finden:

$$50\text{ ccm } FeSO_4 \;-\; x\text{ ccm } KMnO_4 \;-\; x \times \text{Eisentiter g Fe}$$
$$50\text{ ccm } FeSO_4 \;-\; y\text{ ccm } KMnO_4 \;-\; y \times \text{Eisentiter g Fe}$$
$$(x-y)\text{ ccm } KMnO_4 \;(x-y) \times \underbrace{\text{Eisentiter} \times 0{,}492}_{\text{Titer auf Mangan}}\text{ g Mn}$$

Ausführung der Bestimmung. Man löst 0,3 bis 0,4 g Erz in einer Porzellanschale in 15 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gew. auf, spült das Uhrglas, mit dem man die Schale bedeckt hatte, mit wenig Wasser ab und fügt 25 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu. Dann wird eingedampft, bis weiße Schwefelsäuredämpfe entweichen. Nach dem Erkalten spült man den Inhalt der Schale in einen Erlenmeyerkolben von 600 ccm Fassungsraum über[2]). Jetzt bringt man etwa 1,7 g Eisenammoniakalaun, am besten vorher gelöst, in den Kolben, setzt Ammoniak zu, bis sich der entstehende Niederschlag nur noch schwer

---

[1]) Wie schon bei der Besprechung des Volhard-Wolffschen Verfahrens bemerkt wurde, hat das Mangansuperoxyd einen säureähnlichen Charakter und vermag deshalb mit Basen, selbst mit MnO, salzartige Verbindungen einzugehen. Man findet deshalb unter gewissen Umständen zu wenig Mangan. Ledebur hat sich zu helfen gewußt, indem er statt der theoretisch aus der Gleichung abgeleiteten Zahl 0,492 die nach der Erfahrung gefundene 0,501 einsetzte. Ich selbst habe bei der Untersuchung vieler Eisenmangane gefunden, daß diese Zahl 0,501 nicht für jeden Mangangehalt paßt. Wohl aber ist die Zahl 0,492 zu gebrauchen, wenn die Lösung eine hinreichende Menge Eisen enthält und ganz schwach sauer ist. Schon v. Knorre hat darauf hingewiesen, daß bei Gegenwart von Eisen die Zahl 0,492 richtig ist. Nach meinen Versuchen darf bei einer Manganmenge von 0,15 bis 0,2 g der Eisengehalt der Lösung nicht kleiner als 0,2 g sein. Die Wirkung dieses Eisengehaltes beruht wahrscheinlich darin, daß das Eisen als Sauerstoffüberträger dient. Siehe auch „Stahl und Eisen" 1909, Nr. 49.

[2]) Bei einem Manganerz von der Hütte Phönix, in dem Fresenius den Gehalt an Mangan zu 50,23 v. H. festgestellt hatte, wurden gefunden: 1. 50,25 v. H. unter Verwendung reiner konzentrierter Salzsäure beim Lösen; 2. 50,32 v. H., als beim Lösen etwas Flußsäure zugesetzt wurde; 3. 50,34 v. H., nachdem der Rückstand abfiltriert, aufgeschlossen und dann die in Wasser aufgelöste Schmelze zu der Erzlösung gebracht worden war.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0052-2 DFG

wieder löst (hatte man zu viel Ammoniak zugesetzt, so löst man den Niederschlag mit wenigen Tropfen Schwefelsäure), darauf 100 ccm einer Ammoniumpersulfatlösung[1]), die durch Auflösen von 60 g Ammoniumpersulfat in 1000 ccm Wasser und nachfolgendes Filtrieren erhalten worden ist, und verdünnt dann mit Wasser so weit, daß das Gesamtvolumen der Flüssigkeit 250 bis 300 ccm beträgt. Dann erhitzt man zum Kochen und fügt nach 5 bis 10 Minuten langem Kochen 20 bis 25 ccm verdünnte Schwefelsäure[2]) hinzu. Das Erhitzen wird nunmehr noch $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunden fortgesetzt; sollte bei dem Erhitzen auf offener Flamme ein Stoßen der Flüssigkeit eintreten, so stellt man den Kolben auf ein gut geheiztes Sandbad. Nach Verlauf der angegebenen Zeit ist das ganze Ammoniumpersulfat zersetzt. Man kühlt unter der Wasserleitung ab und löst den Niederschlag durch eine genau abgemessene Menge einer schwefelsauren Eisenvitriollösung[3]) auf. 50 ccm sind meist genug, um das Ziel zu erreichen; wenn nicht, fügt man weiter 25 ccm hinzu. Wenn der schwarze Niederschlag verschwunden ist, titriert man das überschüssige Eisenoxydul durch Chamäleonlösung zurück. (Ich selbst habe auf die beschriebene Weise, d. h. ohne den Niederschlag abzufiltrieren, stets gute Ergebnisse bekommen, doch habe ich bei den von mir abgehaltenen Übungen beobachtet, daß es leichter ist, gute Ergebnisse zu erhalten, wenn der Niederschlag vor der Behandlung mit reduzierenden Mitteln abfiltriert wird. Ich muß deshalb raten, in wichtigen Fällen diesen Weg einzuschlagen. Man erhitzt alsdann nach dem Zusatze der 20 bis 25 ccm Schwefelsäure nur 20 bis 25 Minuten, weil eine vollständige Zerstörung des Persulfats nicht stattzufinden braucht, und filtriert nach Verlauf dieser Zeit die noch heiße Lösung von dem Niederschlage ab[4]). Der Niederschlag wird drei- bis viermal mit warmem, schwefelsäurehaltigem Wasser ausgewaschen, darauf mitsamt dem Filter in den Fällungskolben zurückgebracht[5]), mit 50 bis 100 ccm Wasser übergossen und mit einer abgemessenen Menge Eisenvitriollösung, die nach S. 110 oben hergestellt ist, unter Umschütteln so lange behandelt, bis keine dunklen Teilchen mehr auf dem Filterpapier wahrzunehmen sind. Siehe dazu auch S. 111.) Darauf mißt man sich genau die gleiche Menge Eisenvitriollösung, wie dort zugesetzt

---

[1]) Die Lösung muß jeden Monat erneuert werden, weil sie durch Zersetzung des Persulfats an Wirksamkeit einbüßt.

[2]) Ohne den Zusatz von Schwefelsäure würde die Zersetzung des Ammoniumpersulfats nicht schnell genug vor sich gehen.

[3]) 55 bis 60 g kristallisiertes Eisenvitriol in 1000 ccm Wasser und **10 ccm** konzentrierter H_2SO_4.

[4]) Die Prüfung, ob alles Mangan ausgefallen ist, nimmt man nach S. 111, Anm. 4 vor.

[5]) Sollten Teilchen des Niederschlages im obersten Teile des Fällungsgefäßes, am Glasstabe, den man zum Filtrieren benutzt, oder am Trichter haften, so entfernt man sie mit einem Stückchen feuchten Filtrierpapiers, das man danach auch in den Kolben wirft.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0053-8 DFG

wurde, ab, bringt sie in ein Becherglas, gibt 20 ccm verdünnte Schwefelsäure hinzu und etwa 200 ccm Wasser und titriert mit Chamäleonlösung bis zur Rotfärbung. Die Berechnung folgt aus dem vorher Gesagten.

d) Die Bestimmung des Phosphors. Das Verfahren ist verschieden, je nachdem das Erz Arsen oder Titan in solcher Menge enthält, daß deren Anwesenheit berücksichtigt werden muß oder nicht. Ein Arsengehalt von 0,10 v. H. oder wenig darüber bleibt jedoch ohne merklichen Einfluß, sofern man nach dem hierunter beschriebenen Verfahren arbeitet, da die Arsensäure weit langsamer als die Phosphorsäure ausfällt [1]). Fernerhin kommt in Betracht, daß der Arsengehalt der Erze vorzugsweise häufig als Bestandteil eingesprengten Arsenkieses auftritt, welcher in Salzsäure unlöslich ist und demnach beim Filtrieren der Erzlösung zurückbleibt. Enthält aber das Erz Eisenoxydul, die Lösung also Eisenchlorür, so wird das etwa gelöste Arsen als Arsenchlorür verflüchtigt, wenn man die Lösung längere Zeit kocht, bevor man Salpetersäure zusetzt. Man hat hierdurch Mittel, den Arsengehalt fast immer unschädlich für die Phosphorbestimmung zu machen.

α) Bestimmung in arsen- und titanfreien Erzen. (Molybdatverfahren.) *αα*) Wesen des Verfahrens. Der Phosphorsäuregehalt der Erzlösung wird durch Zusatz von Ammoniummolybdatlösung, deren Bereitung auf S. 12, Fußanmerkung 2, mitgeteilt wurde, unter Berücksichtigung der hierunter beschriebenen Maßregeln als gelbes Ammoniummolybdatphosphat ausgefällt, der Niederschlag nach dem Auswaschen in verdünntem Ammoniak gelöst, die Lösung mit Schwefelsäure im Überschusse versetzt, worauf man durch Einwirkung metallischen Zinks die gelöste Molybdänsäure zu einer Vereinigung niederer Oxydationsstufen des Molybdäns von der stets gleichen Zusammensetzung $Mo_{12}O_{19}$ reduziert. Die dunkel gefärbte Lösung wird dann mit Chamäleonlösung von bekanntem Wirkungswerte titriert, wobei sie zunächst farblos und dann durch einen Tropfen rosa gefärbt wird [2]). Der Vorgang vollzieht sich nach der Gleichung:

$$5\,Mo_{12}O_{19} + 34\,KMnO_4 = 60\,MoO_3 + 17\,K_2O + 34\,MnO.$$

Es entsprechen nun die 60 Mol. MoO_3 $2^1/_2$ Mol. P_2O_5 gemäß der Zusammensetzung des gelben Niederschlages.

Die Reaktionsgleichung für die Oxydation des Eisens durch Permanganat, mit 17 multipliziert, lautet:

$$170\,FeO + 34\,KMnO_4 + 306\,H_2SO_4 = \cdots,$$

[1]) Belege hierfür: „Stahl und Eisen" 1888, S. 828.

[2]) Verfahren von Emmerton, zuerst beschrieben in A. Blair, The chemical analysis of iron; es liefert oft etwas zu wenig Phosphor (vgl. hierüber auch Leopold Schneider, Die Phosphorbestimmung in Stahl und Eisen, Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1897).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0054-3 DFG

und wir sehen, daß $170 \times 55{,}9 = 9503$ Gewichtsteile Eisen 355 Gewichtsteilen Phosphorsäure oder 155 Gewichtsteilen Phosphor entsprechen; dann entspricht 1 Gewichtsteil Fe $\frac{355}{9503} = 0{,}0374$ Gewichtsteilen P_2O_5 oder $\frac{155}{9503} = 0{,}0163$ Gewichtsteilen P.

Der Titer der Chamäleonlösung auf Eisen mal 0,0374 ergibt also den Titer auf Phosphorsäure; mal 0,0163 den Titer auf Phosphor.

Das Verfahren ist in längstens drei Stunden ausführbar.

Ausführung der Bestimmung. Man löst 3 g des zu untersuchenden Erzes in einem Kolben mit Marke von 100 ccm Inhalt in Salzsäure auf, unter Beachtung der auf S. 5 gegebenen Maßregeln (vorausgehendes Rösten bei Anwesenheit organischer Körper). Enthält das Erz Eisenoxydul, so fügt man nach Beendigung der Auflösung tropfenweise Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. zu der in dem Kolben befindlichen Lösung und kocht damit, bis die Reaktion auf Eisenoxydul verschwunden ist. Nunmehr läßt man abkühlen, verdünnt bis zur Marke, mischt und filtriert die Lösung durch ein trockenes Filter von etwa 10 cm Durchmesser (im entfalteten Zustande) in ein Becherglas (ohne auszuwaschen). Je nachdem man einen hohen oder weniger hohen Phosphorgehalt vermutet[1]), entnimmt man davon mit einer Pipette 25, 40 oder 50 ccm (entsprechend 0,75 g, 1,2 g oder 1,5 g des Erzes) und engt diese Probe in einer Porzellanschale auf einen ganz kleinen Rest (höchstens 10 ccm) ein. Setzt sich hierbei etwas trockenes Eisenchlorid an der heißen Schale fest, so löst man es durch Schwenken der stark sauren Flüssigkeit wieder auf, bevor man diese ausgießt. In ein Becherglas von etwa 200 ccm Inhalt bringt man währenddem 100 ccm Ammoniummolybdatlösung[2]), erwärmt diese auf ungefähr 70° C, gießt die noch heiße Erzlösung aus der Schale allmählich unter Umrühren zu der Molybdatlösung, spült die Schale mit einer sehr geringen Menge Wasser nach und stellt die Flüssigkeit 15 bis 20 Minuten lang an einen warmen Ort[3]). Nach Ablauf dieser Frist filtriert man einige Kubikzentimeter der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit durch ein Filter von nicht über 5 cm Durchmesser (entfaltet) in ein Probierröhrchen, setzt die gleiche bis anderthalbfache Menge

[1]) Bohnerze, Rasenerze, Minette, tonige Sphärosiderite sind fast immer reich an Phosphor; Spat-, Rot-, Magnet- und ältere Brauneisenerze in der Regel ärmer. Eine vorausgehende qualitative Prüfung kann ein Urteil ermöglichen, ob das Erz reich oder arm an Phosphor ist.

[2]) Die Bereitung der Molybdatlösung ist auf S. 12, Fußanmerkung 2 beschrieben.

[3]) Die Lösung darf nicht über 70° C warm werden, da sich sonst Molybdänsäure ausscheidet. Legt man einen Ziegelstein an eine nur mäßig warme Stelle des Sandbades, so nimmt dieser eine geeignete Temperatur an, so daß man das Glas ohne Gefahr einer zu starken Erhitzung darauf stellen kann.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0055-9 DFG

Molybdatflüssigkeit hinzu, schüttelt gut um und stellt das Probierröhrchen in ein Bechergläschen mit warmem Wasser. Bleibt die Lösung nach Verlauf von einer bis zwei Minuten vollständig klar (was bei Innehaltung der gegebenen Vorschriften fast stets der Fall sein wird), so kann man sicher sein, daß aller Phosphor ausgefällt ist; trübt sie sich, so vereinigt man die Probe wieder mit der Hauptlösung, fügt abermals 50 ccm warme Molybdatlösung hinzu und wiederholt nach 15 Minuten die Prüfung. Wenn alles ausgefällt ist, bringt man den Niederschlag auf das schon zuvor benutzte Filter und wäscht mit Wasser aus, dem man 1 v. H. Salpetersäure zugesetzt hat, bis das Durchlaufende mit Rhodankaliumlösung keine oder nur ganz schwache Eisenreaktion mehr erkennen läßt. Reste des Niederschlages, welche am Glase haften, beläßt man an ihrem Orte, da sie ohnehin später gelöst werden müssen, und man trägt nur Sorge, daß jeder Rest der im Glase hinterbliebenen Lösung durch Ausspülen entfernt werde. Möglichste Beschleunigung des Auswaschens ist wünschenswert, weil sonst leicht kleine Mengen des Niederschlages wieder in Lösung gehen. In der Regel läuft die Flüssigkeit rasch durch; im anderen Falle hängt man ein Piccardsches Saugrohr (Fig. 11) an den Trichter. Inzwischen hat man 10 g gekörnten Zinks[1]) gewogen und in einen Erlenmeyerkolben von etwa $^1/_2$ Liter Inhalt gebracht. Man spritzt nun den ausgewaschenen Niederschlag mit destilliertem Wasser in den Kolben, ohne das Filter zu durchstoßen, hängt dann den Trichter mit dem Filter in den Hals des Kolbens und wäscht das Filter so lange mit verdünntem Ammoniak (1 : 3) aus, bis auch der im Kolben befindliche gelbliche Niederschlag sich gelöst hat. Die Reste des Niederschlages, welche in dem zum Fällen benutzten Becherglase geblieben waren, werden ebenfalls durch Ammoniak gelöst, und die entstehende Lösung wird zum Auswaschen des Filters benutzt. Ein reichlicher Überschuß von Ammoniak ist zu vermeiden. Zu der im Kolben befindlichen Lösung bringt man nunmehr 80 ccm heiße verdünnte Schwefelsäure (1 : 5), worauf man den Kolben, in dessen Hals man zur Vermeidung von Verlusten einen Trichter eingehängt hat, 10 Minuten lang auf das Sandbad stellt, ohne jedoch bis zum starken Sieden zu erhitzen. Alsdann filtriert man rasch durch ein Filter von etwa 10 cm Durchmesser (jedoch ohne Anwendung eines Saugrohrs), wäscht mit kaltem Wasser aus, bis das Durchlaufende farblos erscheint, und setzt aus einer schon zuvor bereit gestellten Bürette die Chamäleonlösung hinzu, bis die anfänglich dunkle Lösung farblos und dann rosa gefärbt wird. Aus der Anzahl der ver-

Fig. 11.

[1]) Unter der Bezeichnung *Zincum granulatum purum* in den Chemikalienhandlungen käuflich; *Zincum granulatum purissimum* und *Zincum in bacillis* sind nicht anwendbar, da beide nicht stürmisch genug Wasserstoff entwickeln.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0056-5 DFG

brauchten Kubikzentimeter und dem Titer der Chamäleonlösung ergibt sich der Phosphorgehalt[1]).

$\beta\beta$) Wesen des Verfahrens. Der Phosphor wird ebenso wie bei dem Verfahren $\alpha\alpha$) als Phosphorammoniummolybdat ausgefällt und der gelbe Niederschlag, bestehend aus Ammoniumphosphat, Molybdänsäure, freier Salzsäure und Wasser, noch naß im Porzellantiegel vorsichtig getrocknet und geglüht. Der im Tiegel zurückbleibende Teil des Niederschlages hat die Zusammensetzung $24\,MoO_3 . P_2O_5$[2]), der ein Phosphorsäuregehalt von 3,947 v. H. und ein Phosphorgehalt von 1,723 v. H. entspricht (Meinecke, Chem.-Ztg. 1896, Nr. 13).

Ausführung der Bestimmung. Der Niederschlag von Ammoniummolybdat wird in derselben Weise erhalten wie bei Verfahren $\alpha\alpha$). Wenn man so mit salpetersäurehaltigem Wasser 1 : 100 ausgewaschen hat, daß das Durchlaufende mit Rhodankalium keine oder nur noch schwache Eisenreaktion erkennen läßt, bringt man Filter samt Niederschlag, die Spitze des Filters nach oben gekehrt, in einen vorher gewogenen Porzellantiegel. Haften an dem bei der Fällung benutzten Becherglase noch Teilchen des Niederschlages, so wischt man das Glas mit einem kleinen Stückchen Filterpapier ab und bringt dieses gleichfalls in den Tiegel. Mit einer kleinen Flamme verdampft man nun die dem Filter und Niederschlage anhaftende Feuchtigkeit und glüht dann stärker, um das Filter zu verbrennen. Der Tiegel darf unten nur leicht rotglühend werden, weil sich bei zu starkem Erhitzen Molybdänsäure verflüchtigt[3]). Übrigens kann man, um das Einäschern

[1]) Ein geringer Fehler kann aus dem Umstande erwachsen, daß in dem Zink meistens ein kleiner Eisengehalt sich findet. Der Fehler läßt sich vermeiden, wenn man 10 g Zink 10 Minuten lang mit heißer verdünnter Schwefelsäure behandelt, die Lösung filtriert, aus der Bürette mit Chamäleonlösung bis zur Rosafärbung versetzt und die hierbei verbrauchte Menge der Chamäleonlösung jedesmal von der bei der Phosphorbestimmung verbrauchten Menge abzieht. Der Mehrverbrauch ist meistens so unerheblich, daß er erst in der dritten Dezimale des Phosphorgehalts Abweichungen verursachen kann.

[2]) Wenn auch Gunner Jörgensen in der Zeitschrift f. analyt. Chem. 1907, S. 370, nachweist, daß diese Zusammensetzung des Rückstandes nicht konstant sei, sondern je nach dem vor der Fällung herrschenden Verhältnis der Molybdänsäure zur Phosphorsäure wechsele, so muß ich doch sagen, daß bei den hier in Frage kommenden Fällen das Verfahren mir die besten Ergebnisse geliefert hat. Wenn ich zum Vergleiche eine Bestimmung des Phosphors in der Weise ausführte, daß ich den gelben Niederschlag von Phosphorammoniummolybdat in Ammoniak löste und dann wieder mit Magnesialösung fällte, so erhielt ich für Phosphor stets genau die gleichen Zahlen. Das Verfahren ist sehr zu empfehlen.

[3]) Bei der Ausführung mehrerer Proben nebeneinander ist die Zuhilfenahme eines Gasmuffelofens sehr angebracht. In diesem Falle sind die zu benutzenden Tiegel mit Nummern versehen (fertig zu beziehen), so daß man nur eine Wägung auszuführen hat. — Der Muffelofen verdient überhaupt wegen seiner vielseitigen Verwendbarkeit, daß er allgemein in den Laboratorien eingeführt wird, wo ein starker Betrieb herrscht. Er ist nicht allein

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0057-1 DFG

des Filters zu beschleunigen, sanft in den Tiegel hineinblasen, weil der Tiegelinhalt zusammenbackt und deshalb nicht leicht verfliegt. Wenn man richtig gearbeitet hat, sieht nach beendigtem Erhitzen der im Tiegel verbliebene Rückstand blauschwarz aus; Kriställchen von sublimierter Molybdänsäure dürfen an den Tiegelwänden nicht zu sehen sein. Aus dem Gewichte des Rückstandes ist dann der Phosphor oder die Phosphorsäure zu berechnen.

$\gamma\gamma$) (Magnesia-Verfahren.) Wesen des Verfahrens. Der wieder mit Molybdatlösung erzeugte gelbe Niederschlag von Phosphorammoniummolybdat wird in Ammoniak gelöst, in der ammoniakalischen Lösung der Phosphor mit Magnesiamixtur ausgefällt und dann der Niederschlag von Magnesiumammoniumphosphat ($MgNH_4PO_4$) durch anfänglich schwaches, dann aber starkes Glühen in Magnesiumpyrophosphat übergeführt. Entsprechend der Formel $Mg_2P_2O_7$ enthält das Glühprodukt 27,84 v. H. Phosphor und 63,80 v. H. Phosphorsäure.

Das Verfahren ist umständlicher als das unter $\beta\beta$), aber zweifellos das zuverlässigste und daher in wichtigen Fällen zu bevorzugen.

Ausführung der Bestimmung. Man löst von Erzen, die reicher an Phosphor, 1 g, von solchen, die arm daran sind, 2 bis 3 g in konzentrierter Salzsäure auf, dampft in einer Porzellanschale zur Trockne, läßt noch eine Viertelstunde auf dem Sandbade stehen, nimmt wieder mit Salzsäure und Wasser auf und filtriert. Nach dem Auswaschen wird das Filtrat wieder eingedampft, dann noch zweimal mit Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. eingedampft und schließlich mit Salpetersäure aufgenommen. Um das Mitfallen von Eisen zu verhüten, muß eine hinreichende Menge freier Salpetersäure vorhanden sein; sie ist um so größer zu bemessen, je eisenreicher die Lösung ist. In allen Fällen wird man mit 25 bis 30 ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. auskommen. Die Lösung wird nun aus der Schale in ein Becherglas ausgegossen und die Schale mit 20 ccm Ammoniumnitratlösung (1000 g Ammoniumnitrat in 1 Liter Wasser) nachgespült. Jetzt erwärmt man 100 ccm der schon erwähnten Molybdatlösung auf 70° C und gießt sie zu der ebenfalls angewärmten salpetersauren Eisenlösung, rührt tüchtig um und stellt das Glas auf eine etwa 40° C warme Stelle des Sandbades. Nach einer halben Stunde ist der ganze Phosphor abgeschieden, und

---

zum Filtereinäschern und Glühen von Niederschlägen zu gebrauchen, sondern kann auch zum Rösten der Erze, ja sogar zum Ausführen von Schmelzen dienen. Je nach der Verwendungsweise des Ofens, d. h. ob Luftzutritt erwünscht ist oder nur hohe Temperatur, ist die Muffel des Ofens zu öffnen oder zu schließen. Gleichzeitig wird der Ofen zum vorsichtigen Trocknen von Filtern und Niederschlägen benutzt, indem das Filter samt Niederschlag noch feucht in den Tiegel gebracht (ein Verfahren, das bei der streng gemessenen Zeit im Großbetriebe fast ausschließlich ausgeführt wird) und dieser dann vor die Öffnung der Muffel gestellt wird. Die in einem solchen Ofen mittlerer Größe zu erreichende höchste Temperatur beträgt etwa 600 bis 700° C.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0058-6 DFG

die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ist klar geworden. Man filtriert dann durch ein Filter von etwa 8 cm Durchmesser (entfaltet) und prüft in der auf S. 12 angegebenen Weise, ob der Phosphor vollständig ausgefallen ist, verfährt auch, wenn dies nicht der Fall war, wie dort beschrieben. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgewaschen, das 6 v. H. Ammoniumnitrat und 1 v. H. Salpetersäure enthält. Das Auswaschen ist beendet, wenn in dem Durchlaufenden mit Rhodankalium kein Eisen mehr nachgewiesen werden kann. Man spritzt nun den Niederschlag mit wenig destilliertem Wasser so gut wie möglich vom Filter in ein Becherglas, löst die auf dem Filter gebliebenen Teile in Ammoniak 1 : 3 und wäscht das Filter noch ein- oder zweimal mit Wasser aus. Genügt diese Menge Ammoniak nicht, das schon im Becherglase befindliche Molybdat vollkommen zu lösen, so gibt man noch mehr davon hinzu. Ist alles in Lösung gegangen[1]), so setzt man Salzsäure hinzu, bis der gelbe Niederschlag eben wieder entstehen will. Ist er bei unvorsichtigem Zusatze der Salzsäure schon wieder ausgefallen, so löst man ihn durch tropfenweisen Zusatz von Ammoniak auf. Nunmehr läßt man unter beständigem Rühren der ammoniakalischen Lösung Magnesiamixtur[2]) langsam eintropfen; ein großer Überschuß davon ist zu vermeiden. Dann gibt man $^1/_3$ des Volumens der zu fällenden Lösung an konzentrierter Ammoniakflüssigkeit hinzu, rührt um und läßt 12 Stunden stehen. Nach Ablauf dieser Zeit filtriert man und überzeugt sich durch Zusatz von Ammoniak und Magnesiamixtur zu dem Durchlaufenden, ob die Fällung vollständig war. Der Niederschlag wird mit Ammoniakflüssigkeit 1 : 3 so lange ausgewaschen, bis das Durchlaufende, wenn man mit Salpetersäure angesäuert hat, mit Silbernitrat keine Trübung mehr zeigt. Das Filter wird nun noch feucht und mit der Spitze nach oben in einen Platintiegel gebracht, vorsichtig vor der Muffel des Muffelofens getrocknet und durch allmähliches Weiterschieben nach dem heißesten Teile der Muffel verbrannt. Ist der im Tiegel bleibende Glührückstand nicht rein weiß, sondern schwärzlich[3]), so befeuchtet man ihn mit wenig Sal-

---

[1]) War das gelbe Ammoniumphosphormolybdat eisenhaltig, so schwimmt jetzt gewöhnlich ein schwach gelblich gefärbter Niederschlag in der ammoniakalischen Lösung, auch auf dem Filter zeigen sich Spuren eines bräunlich gefärbten Rückstandes. Man erhitzt in diesem Falle die Lösung, filtriert sie durch das gebrauchte Filter, wäscht einige Male mit heißem Wasser aus, löst das auf dem Filter Zurückgebliebene in wenig warmer Salpetersäure, wäscht ein- oder zweimal mit ammoniumnitrathaltigem Wasser aus und fällt dann aufs neue mit Molybdatlösung. (Siehe auch S. 162, Anmerkung 2.)

[2]) Zubereitung nach de Koninck, Lehrbuch der qualit. und quantit. chemischen Analyse 1904: In einem Literkolben löst man 55 g kristallisiertes Magnesiumchlorid und 70 g Ammoniumchlorid in 650 ccm Wasser und füllt mit Ammoniak (spez. Gew. 0,96) bis zur Marke auf. Nach mehrtägigem Stehen wird die Lösung filtriert (1 ccm = etwa 0,040 g P_2O_5).

[3]) Von der Zersetzung organischer Verbindungen, die im Ammoniak enthalten sind, herrührend.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0059-5 DFG

petersäure, verdampft vorsichtig und glüht dann nochmals stark bis zur Gewichtskonstanz.

Jörgensen, der in bezug auf die richtige Zusammensetzung des auf jene Weise erhaltenen Magnesiumpyrophosphats Bedenken hegt[1]), empfiehlt folgende Ausführung: Der Phosphormolybdänniederschlag wird wie beschrieben in einer möglichst geringen Menge von 5,5 proz. Ammoniakflüssigkeit gelöst (bei 0,2 g P_2O_5 100 ccm, bei weniger entsprechend weniger Ammoniakflüssigkeit), die ammoniakalische Lösung im bedeckten Gefäße bis zum eben beginnenden Blasenwerfen erhitzt und dann tropfenweise unter Umschütteln mit 5 bis 10 ccm einer neutralen Magnesiumlösung (50 g $MgCl_2$, 6 H_2O + 150 g NH_4Cl in 1 Liter Wasser; 10 ccm entsprechen 0,175 g P_2O_5) versetzt. Während der Abkühlung muß noch häufig geschüttelt werden, bis der Niederschlag dicht kristallinisch geworden ist. Man filtriert nach mindestens vierstündigem Stehen der Lösung (längeres Stehen schadet nicht), wäscht mit 2,5 proz. Ammoniak aus und verfährt im übrigen, wie oben gesagt ist.

β) Bestimmung in arsenreichen Erzen. (Magnesiaverfahren.) Wesen des Verfahrens. Wenn zu befürchten ist, daß von dem Arsengehalt des Erzes ein Teil in den durch Ammoniummolybdatlösung erzeugten Niederschlag eingegangen sei, so wird dieser nach dem Auswaschen in verdünntem Ammoniak gelöst; durch Zusatz von Ammonmagnesiumchloridlösung werden die Phosphorsäure und Arsensäure gefällt, worauf man den Niederschlag auswäscht, wieder in Salzsäure löst und das Arsen durch Einleiten von Schwefelwasserstoff abscheidet. In der filtrierten Lösung kann alsdann die Phosphorsäure frei von Arsen bestimmt werden.

Ausführung der Bestimmung. Das Auflösen des Erzes, Fällen der Phosphorsäure, Auswaschen und Wiederauflösen des gelben Niederschlages in verdünntem Ammoniak geschieht wie bei dem unter *α*) beschriebenen Verfahren. Aus der ammoniakalischen Lösung fällt man durch Zutröpfeln von Ammonmagnesiumchloridlösung die Phosphorsäure und Arsensäure aus. Nach vierstündigem Stehen bringt man den Niederschlag auf ein Filter, wäscht ihn mit ammoniakhaltigem Wasser aus und löst ihn alsdann in Salzsäure, indem man ihn noch feucht vom Filter in ein Bechergläschen spritzt, tropfenweise Salzsäure zufügt, dann die entstandene Lösung durch das zuvor benutzte Filter filtriert, wobei die noch übrig gebliebenen Reste des Niederschlages sich lösen, und das Filter mit Wasser auswäscht. In die Lösung leitet man nunmehr anhaltend Schwefelwasserstoff, während man sie auf 70° C erwärmt und dann, ohne das Einleiten zu unterbrechen, wieder abkühlen läßt. Schwefelarsen und gewöhnlich etwas Schwefelmolybdän fallen aus.

---

[1]) Zeitschr. f. analyt. Chem. 1906, Bd. 45, S. 273.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0060-6 DFG

Man läßt einige Stunden stehen, filtriert und wäscht aus. Das Filtrat, welches die Phosphorsäure enthält, wird zur Zerstörung des Schwefelwasserstoffs und zur Einengung mit Zusatz von etwas Kaliumchromat erwärmt und nach dem Erkalten mit noch etwas Ammonmagnesiumchloridlösung und in ziemlich reichlichem Überschuß mit Ammoniak versetzt. Den entstandenen Niederschlag bringt man nach vierstündigem Absitzen auf ein kleines Filter, wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser aus und verfährt weiter, wie unter $\gamma\gamma$), S. 45, angegeben ist.

γ) Bestimmung in titanhaltigen Erzen. Wesen des Verfahrens. Beim Auflösen eines titansäurehaltigen Erzes in Salzsäure geht ein großer Teil der Titansäure mit in Lösung und fällt bei Zusatz der Molybdatlösung mit der Phosphorsäure aus. Man muß demnach die Titansäure entfernen, bevor die Fällung der Phosphorsäure vor sich gehen kann. Der Zweck wird durch Schmelzen des Erzes mit Alkalien und Ausziehen der Schmelze mit Wasser erreicht, wo die Titansäure zurückbleibt, während die Phosphorsäure in Lösung geht.

Ausführung der Bestimmung. Man schmelzt 1 bis 2 g des Erzes mit der vierfachen Menge Natriumkaliumcarbonats und behandelt die Schmelze mit Wasser. Phosphorsäure und ein Teil der Kieselsäure werden gelöst, Titansäure bleibt als Kaliumtitanat nebst allem Eisen im Rückstande. Man filtriert, wäscht aus, säuert die Lösung mit Salzsäure an, dampft zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne, fügt zu dem trockenen Rückstande 1 bis 2 ccm Salpetersäure[1]), erwärmt damit, löst das Lösliche in Wasser, filtriert die Kieselsäure ab und bestimmt in der Lösung, nachdem sie auf einen tunlichst kleinen Rest eingeengt wurde, die Phosphorsäure, wie unter α) beschrieben.

e) Die Bestimmung des Arsens. Wesen des Verfahrens. Arsen wird als Chlorarsen verflüchtigt, wenn man die salzsaure, Eisenchlorür enthaltende Lösung im Sieden erhält, und die Verflüchtigung wird vollständig, wenn ein reichlicher Überschuß freier Salzsäure zugegen ist, die Lösung bis nahe zur Trockne eingedampft und nach einer Mitteilung von Jannasch und Seidel[2]) das Arsenchlorid durch Hydrazinsalze und Bromkalium zu Arsenchlorür reduziert wird. Verdichtet man nun die übergehenden Dämpfe durch Abkühlung, so enthält die entstehende Flüssigkeit neben der Salzsäure auch alles Arsen, welches nach György[3]) durch eine $^1/_{10}$ normale Kaliumbromatlösung unter Zusatz von Methylorangelösung maßanalytisch bestimmt wird. Der

---

[1]) Salpetersäure ist hier der Salzsäure vorzuziehen, weil ein Überschuß davon für die rasche Ausfällung der Phosphorsäure weniger nachteilig ist als ein Überschuß von Salzsäure.

[2]) „Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft" 1910, S. 1218.

[3]) Zeitschr. f. analyt. Chemie 1893, S. 415, und die unter 2) angeführte Literaturstelle.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0061-2 DFG

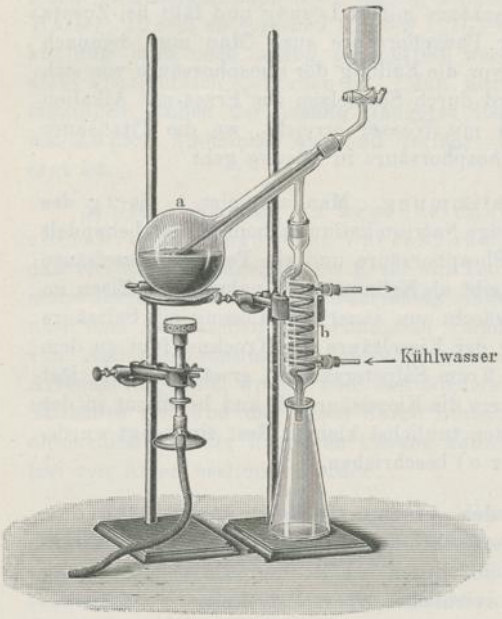
hierbei stattfindende Vorgang wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$2\,KBrO_3 + 2\,HCl + 3\,As_2O_3 = 2\,KCl + 2\,HBr + 3\,As_2O_5.$$

Die Kaliumbromatlösung bereitet man, indem man 2,7852 g des bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Salzes in 1 Liter Wasser löst. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,003748 g Arsen.

Ausführung der Bestimmung. Man verreibt in einer kleinen Glas- oder Porzellanschale 5 g des zu untersuchenden, zuvor schon in der Achatreibschale fein zerriebenen Erzes mit Kaliumchlorat, und zwar verwendet man davon für Rot- und Brauneisenerze 3 g, für Spate, Sphärosiderite und Magneteisenerze 5 g, bringt das Gemisch in ein Becherglas, fügt 80 ccm Salzsäure (1,19) hinzu und erwärmt anfangs gelinde, später stärker, bis nur noch ein schwacher Chlorgeruch wahrzunehmen ist[1]). Die entstandene Lösung wird nun in den für die Scheidung des Arsens von den übrigen Körpern bestimmten, in Fig. 12 dargestellten Apparat gebracht[2]), dessen Kolben *a* bereits mit 1 g Kaliumbromid und 3 g schwefelsaurem oder salzsaurem Hydrazin beschickt ist. Der Kolben *a*, von etwa $^1/_2$ Liter Inhalt, ist mit eingeschliffenem Glasstopfen und Fülltrichter versehen[3]), dessen Rohr bis nahe über den Boden des Kolbens hinabreicht. Das unter einem Winkel von ungefähr 45° an den Hals des Kolbens sich ansetzende, abwärts gerichtete Ausgangsrohr ist durch einen eingeschliffenen Glasstopfen mit dem Halse des ungefähr 15 cm hohen Kühlers *b* verbunden; die aus

Fig. 12.



[1]) Es ist zweckmäßig, das Chlor nicht vollständig zu verjagen, weil sich so kein Arsen vorzeitig verflüchtigt.

[2]) Der Apparat ist in guter Ausführung bei Greiner und Friedrichs in Stützerbach (Thüringen) zu erhalten.

[3]) Der Fülltrichter kann auch fehlen und durch einen Glasstopfen ersetzt werden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0062-7 DFG

dem gekühlten Schlangenrohr austretende Flüssigkeit wird in einem darunter gestellten Erlenmeyerkolben von ungefähr 1,5 Liter Inhalt aufgefangen. Auf den Boden des Kolbens *a* bringt man zur Vermeidung des Stoßens beim Sieden eine Schicht Glasperlen oder kleiner Porzellanscherben.

Ist der beim Auflösen des Erzes im Becherglase gebliebene Rückstand weiß, so bringt man auch diesen mit in den Kolben *a* und spült das Becherglas mit 20 ccm Salzsäure (1,124 spez. Gew.) aus; ist der Rückstand gefärbt, in welchem Falle noch unzersetzter Arsenkies darin enthalten sein kann, so gießt man nur die klare Lösung ab, bringt zu dem Rückstande eine Löffelspitze Kaliumchlorats nebst 10 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gew., erwärmt allmählich, bis der Chlorgeruch wiederum verschwunden ist, und bringt nun die entstandene Lösung ebenfalls in den Kolben *a*. Hinterbleibt hierbei ein Teil des Rückstandes im Becherglase, so wäscht man ihn mit etwa 2 ccm Salzsäure aus, ohne ihn ferner zu berücksichtigen.

Zu dem Kolbeninhalt gibt man dann 75 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gew., worauf man den Hahn des Fülltrichters schließt und mit dem Sieden beginnt. Gut geeignet für die Unterhaltung eines gleichmäßigen Siedens ist ein Kronenbrenner mit feinen seitlichen Austrittsöffnungen (wie in der Abbildung). Wenn die Menge der Flüssigkeit im Kolben nur noch etwa 20 ccm beträgt, kann man das Destillieren unterbrechen. Alsdann befindet sich alles Arsen nebst der übergegangenen Salzsäure im Kolben unter dem Kühler. Man versetzt die Lösung mit einem Tropfen einer Methylorangelösung 1 : 1000 und titriert mit der Kaliumbromatlösung, bis die Lösung farblos geworden ist. Die Berechnung des Arsengehaltes erfolgt nach der oben gemachten Angabe.

In dem Destillat kann man das Arsen auch gewichtsanalytisch bestimmen, indem man nach Jannasch und Seidel (a. a. O.) die Flüssigkeit in eine geräumige Porzellanschale spült, mit 30 ccm konzentrierter Salpetersäure versetzt, auf dem Wasserbade eindampft und am Schluß noch weitere 5 bis 10 ccm Salpetersäure hinzufügt. Wenn alle Säure verflüchtigt ist, nimmt man den Rückstand mit Wasser auf und fällt das Arsen mit Magnesiamixtur (siehe S. 138). Auf diese Bestimmung, die zeitraubend und äußerst peinlich zu behandeln ist, sei nur kurz hingewiesen, da sie durchaus nicht bessere Ergebnisse liefert als die maßanalytische.

f) Die Bestimmung des Schwefels. Wesen des Verfahrens. Der Schwefelgehalt der Erze tritt teils in Sulfiden (Kiesen, Glanzen, Blenden), teils in Sulfaten (Schwerspat, Gips, Anhydrid) auf.

Da für die Verwendung des Erzes die ursprüngliche Form des Schwefelvorkommens ziemlich belanglos ist, auch die Trennung der Sulfate von den Sulfiden mitunter schwierig sein würde, pflegt man

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0063-3 DFG

nur den Gesamtschwefelgehalt zu bestimmen. Man führt zu diesem Zwecke allen Schwefel in Schwefelsäure über, welche aus saurer Lösung durch Zusatz von Baryumchlorid gefällt und als Baryumsulfat gewogen wird.

Ausführung der Bestimmung. Man mischt in einem Porzellan- oder Glasmörser 3 g des fein geriebenen Erzes innig mit der gleichen Menge eines Gemisches von 15 Tln. Natriumkaliumcarbonat mit 1 Tl. Salpeter[1]) und erhitzt im Platintiegel anfänglich gelinde, später bis zur mäßigen Rotglut etwa 20 Minuten lang, hütet sich jedoch, die Temperatur allzusehr zu steigern, weil sonst Sulfate verflüchtigt werden könnten. Aller Schwefel wird hierdurch in Schwefelsäure übergeführt. Man läßt erkalten und behandelt die gesinterte Masse mit heißem Wasser, bis sich alles Lösliche gelöst hat. Die Lösung bringt man samt dem Rückstande in einen Meßkolben von 300 ccm Inhalt, dann verdünnt man, wenn die Flüssigkeit auf Zimmertemperatur abgekühlt ist, bis zur Marke, mischt durch Schütteln den Inhalt des Kolbens, läßt etwas absetzen und filtriert durch ein trockenes Filter von etwa 10 cm Durchmesser. Von dem Durchlaufenden mißt man mit einer Pipette oder einem Meßkolben 250 ccm (entsprechend 2,5 g Erz) in ein Becherglas, säuert mit Salzsäure an und dampft in einer Porzellanschale auf dem Sandbade zur Trockne. Die Schale läßt man nach dem Eindampfen noch etwa 15 Minuten auf einer nicht zu heißen Stelle des Sandbades stehen, läßt sie dann abkühlen und nimmt den Rückstand mit wenigen Tropfen verdünnter Salzsäure und 50 bis 100 ccm Wasser auf. Erwärmen und Rühren mit einem Glasstabe befördern die Auflösung. Wenn alles Lösliche sich gelöst hat, filtriert man in ein Becherglas von 400 bis 500 ccm, wäscht das Filter mit heißem Wasser aus, bis das Durchlaufende auf Zusatz von Silbernitrat sich nicht mehr trübt, und fällt nun im Filtrat die Schwefelsäure mit Baryumchlorid. Wenn der Niederschlag von $BaSO_4$ schnell ausfallen und sich gut absetzen, ferner frei von Beimengungen sein soll, ist folgendes genau zu beachten. Das etwa 300 ccm betragende Filtrat wird zum Sieden erhitzt und dann tropfenweise unter beständigem Rühren Baryumchloridlösung hinzugefügt, die ebenfalls siedend heiß ist. Einen großen Überschuß von Baryumchlorid vermeidet man dadurch, daß man beobachtet, ob die weiter zugesetzten Tropfen noch eine Trübung erzeugen oder nicht. Es läßt sich das an der Stelle, wo die Tropfen einfallen, ganz gut erkennen, deutlicher allerdings, wenn man den Niederschlag etwas absitzen läßt. Nach Beendigung der Fällung erhitzt man mit einer kleineren Flamme noch weitere 10 Minuten, läßt darauf den Niederschlag sich gut absetzen und filtriert. Der Niederschlag wird möglichst im Becherglase schon durch mehrmaliges De-

[1]) Da die Reagenzien vollständig schwefelfrei sein müssen, versäume man nicht, sie auf einen etwaigen Schwefelgehalt zu prüfen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0064-9 DFG

kantieren mit heißem Wasser ausgewaschen, dann auf dem Filter noch so lange, bis das Durchlaufende durch einen Tropfen Silbernitratlösung nicht mehr getrübt wird. Der Niederschlag wird getrocknet, im Porzellantiegel nicht zu stark geglüht, nachdem man das vom Niederschlage möglichst befreite Filter gesondert eingeäschert hat, und gewogen. 100 Gewichtsteile des geglühten Niederschlages enthalten 13,73 Gewichtsteile Schwefel.

g) Die Bestimmung der Kieselsäure. Wesen des Verfahrens. Obgleich die Kieselsäure (Kieselsäureanhydrid, SiO_2) nur selten allein bestimmt wird, muß doch die Abscheidung bei jeder Gesamtuntersuchung der Bestimmung der übrigen Körper vorausgehen, da kaum irgend ein Erz vollständig kieselsäurefrei ist. Die Kieselsäure hinterbleibt beim Auflösen des Erzes in Säuren als unlöslicher Rückstand, ist jedoch niemals vollständig rein, sondern enthält noch kleinere oder größere Mengen von Tonerde, Eisen- und Manganoxyden, in manchen Fällen auch von Chromoxyd, Titansäure oder den Sulfaten des Baryums und Strontiums. Sie muß deshalb in der hierunter beschriebenen Weise durch Schmelzen aufgeschlossen und dann im reinen Zustande abgeschieden werden.

Ausführung der Bestimmung. Man löst 1 bis 3 g Erz in Salzsäure (S. 5), verdünnt nach beendigter Zersetzung mit ungefähr der gleichen Menge Wasser, filtriert den Rückstand ab und wäscht mit kaltem Wasser aus, bis das Durchlaufende von Silberlösung nicht mehr getrübt wird[1]). Das noch feuchte Filter bringt man, mit der Spitze nach oben, in einen Platintiegel und erhitzt, anfänglich bei aufgelegtem Deckel, später im schräg gestellten Tiegel (S. 5) über einem Bunsenbrenner, bis alle Kohle verbrannt ist. Zu dem Rückstande fügt man die etwa fünffache Menge Natriumkaliumcarbonats, worauf man das Ganze mit einem kleinen Spatel gut mischt und dann allmählich bis zum Schmelzen erhitzt. Das Schmelzen wird auf voller Flamme so lange fortgesetzt, bis die Masse dünnflüssig ist und kein Gas mehr entwickelt. Nunmehr entfernt man die Flamme, läßt bis unter Rotglut erkalten, bringt dann die Flamme noch einmal auf kurze Zeit darunter, bis der Rand der Masse aufs neue zu schmelzen beginnt, und läßt hierauf völlig erkalten. Gewöhnlich löst sich jetzt die Schmelze leicht aus dem Tiegel, wenn man diesen gelinde drückt, und läßt sich in einer

[1]) Für sehr genaue Bestimmungen ist vor dem Filtrieren ein Eindampfen der Lösung auf dem Wasser- oder Sandbade bis zur völligen Trockne, dann Wiederauflösen mit Salzsäure rätlich, um etwa vorhandene kleine Mengen löslicher Kieselsäure in den unlöslichen Zustand überzuführen. Die Arbeit ist jedoch zeitraubend und bei den gewöhnlichen Untersuchungen des Betriebes entbehrlich. Benutzt man das Sandbad zum Eindampfen, und will man die Lösung später zur Eisenbestimmung verwenden, so muß man Sorge tragen, daß die Eindampfschale schließlich nicht zu stark erhitzt werde, weil sonst Eisenchlorid verflüchtigt werden kann.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0065-5 DFG

Porzellanschale mit Wasser aufweichen; im anderen Falle muß man den Tiegel mit kochendem Wasser behandeln, bis alles herausgelöst ist[1]). Zu der in Wasser aufgeweichten Schmelze fügt man, sofern das Erz nicht Baryum- oder Strontiumsulfat enthielt (qualitative Prüfung nach S. 16), Salzsäure in reichlichem Überschusse (wobei man zur Vermeidung von Verlusten die Porzellanschale zweckmäßigerweise mit einem durchbohrten Uhrglase oder einem Trichter bedeckt hält); dann dampft man bis zur völligen Trockne ein, befeuchtet den Rückstand, nachdem er abgekühlt ist, mit starker Salzsäure, erwärmt damit kurze Zeit gelinde, löst die Salze durch Zusatz von Wasser und filtriert die Kieselsäure ab, welche mit Wasser ausgewaschen wird, bis Silberlösung nicht die mindeste Reaktion mehr in der durchlaufenden Flüssigkeit hervorruft. Das Filter wird wiederum feucht, wie bei der ersten Abscheidung, in einen zuvor geglühten und gewogenen Platintiegel gebracht, bis zum Verbrennen der Kohle geglüht, und zwar schließlich in möglichst hoher Temperatur; man läßt dann im Exsikkator erkalten und wägt die zurückgebliebene Kieselsäure.

Enthielt das Erz dagegen in Salzsäure unlösliches Baryum- oder Strontiumsulfat, so filtriert man vor dem Salzsäurezusatze, behandelt den Rückstand, in welchem jetzt die Carbonate des Baryums oder Strontiums enthalten sind, nach dem Auswaschen für sich mit Salzsäure und dampft zur Trockne; ebenso wird die abfiltrierte Lösung, welche alle Schwefelsäure enthält, angesäuert und getrennt eingedampft. Kieselsäure findet sich in beiden Rückständen. Man befeuchtet sie, wie angegeben, mit Salzsäure, löst das Lösliche in Wasser, bringt erst den einen Teil der Kieselsäure auf ein Filter und benutzt dasselbe Filter auch zur Aufnahme des anderen Teiles, nachdem der erste Teil vollständig ausgewaschen ist.

h) Die Bestimmung der Titansäure. Wesen des Verfahrens. Von der Hauptmenge des Eisens wird die Titansäure geschieden, indem man die Erzprobe zur Reduktion des Eisens im Wasserstoffstrome stark glüht und dann zur Auflösung des metallischen Eisens mit ganz verdünnter Säure behandelt. Nachdem dann auch der Kieselsäuregehalt des Erzes durch Behandeln des Rückstandes mit Fluorwasserstoffsäure entfernt ist, bringt man die Titansäure durch Schmelzen mit doppeltschwefelsaurem Kalium in den löslichen Zustand, löst die Schmelze in Wasser und fällt die Titansäure durch anhaltendes Kochen der Lösung, nachdem das noch vorhandene Eisenoxyd durch Einleiten von Schwefel-

---

[1]) Da die Schmelze Mangansäure zu enthalten pflegt, ist die Anwendung von Salzsäure zum Auflösen (wobei Chlor sich entwickeln würde) zu vermeiden. Nur wenn kleine Mengen Eisenoxyds fest an die Tiegelwand angesintert sein sollten, darf man ganz zuletzt, wenn durch Wasser nichts mehr ausgezogen wird, sehr verdünnte Salzsäure anwenden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0066-1 DFG

wasserstoff zu Oxydul reduziert und dadurch sein Ausfallen beim Kochen (als basisch schwefelsaures Salz) verhindert worden ist.

Ausführung der Bestimmung. Man wägt von titanarmen Erzen 5 bis 6 g, von titanreicheren 1 bis 4 g ein (bei 8 bis 10 v. H.

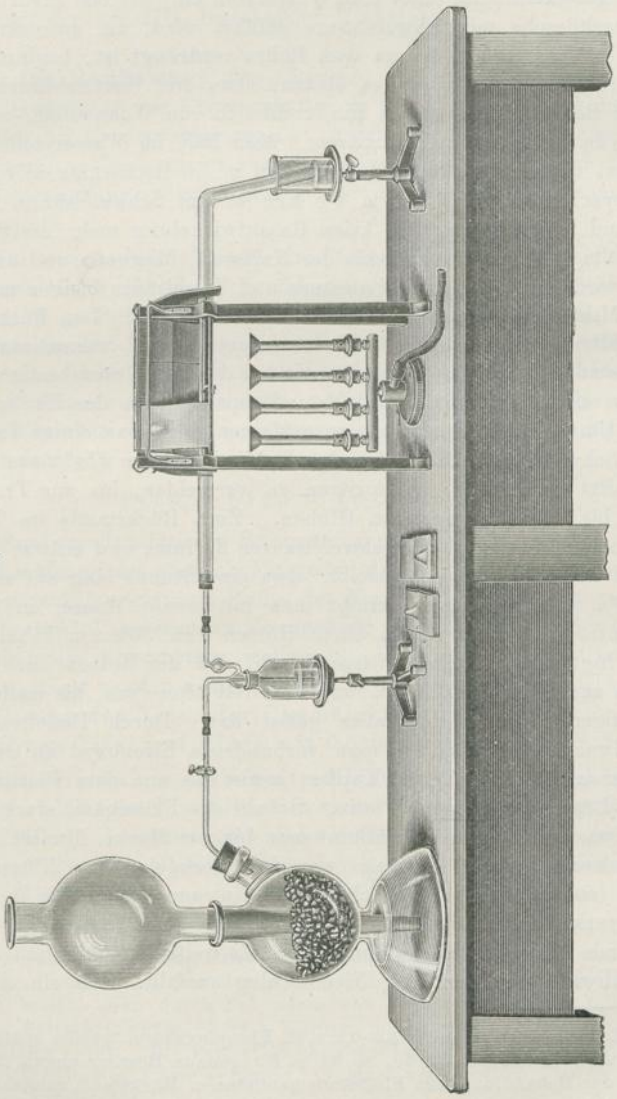


Fig. 13.

Titansäure würde z. B. eine Einwage von 1 g angemessen sein), bringt die Probe in ein oder zwei Porzellanschiffchen, schiebt diese in ein etwa

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0067-6

18 mm weites Glasrohr aus schwer schmelzigem Glase, welches in einen Ofen mit vierstrahligem Brenner eingelegt wird (Fig. 13). Damit nicht Luft in das Rohr zurücktreten kann, läßt man dessen abwärts gerichtetes Ende in ein Gefäß mit Schwefelsäure tauchen. Von der entgegengesetzten Seite leitet man Wasserstoff ein, welcher zuvor durch eine Waschflasche mit Schwefelsäure geführt wird, um getrocknet zu werden. Wenn alle Luft aus dem Rohre verdrängt ist, beginnt man es zu erwärmen und erhält es alsdann etwa drei Viertelstunden lang in voller Rotglut unter stetem Hindurchleiten von Wasserstoff, um die Eisenoxyde zu Metall zu reduzieren. Man läßt im Wasserstoffstrome abkühlen, entleert die Porzellanschiffchen in ein Becherglas oder einen Erlenmeyerkolben, fügt auf je 1 g Erz 40 ccm Schwefelsäure, 1 : 40, hinzu und kocht damit, bis keine Gasentwickelung mehr stattfindet. Der größte Teil des Eisens sowie der Kalkerde, Magnesia und anderer Körper wird hierbei gelöst, Titansäure und Kieselsäure bleiben mit geringen Mengen sonstiger unlöslicher Körper zurück. Der Rückstand wird abfiltriert und mit heißem Wasser ausgewaschen, worauf man das Filter samt seinem Inhalte feucht (wie bei der Kieselsäurebestimmung, S. 51) in einen Platintiegel bringt und zum Zwecke des Einäscherns glüht. Um nun die Kieselsäure zu entfernen, fügt man einige Tropfen starker Schwefelsäure, hierauf einige Kubikzentimeter Flußsäure hinzu und erhitzt vorsichtig, um Spritzen zu vermeiden, bis zur Trockne, hierauf bis zum beginnenden Glühen. Zum Rückstande im Tiegel bringt man 5 bis 6 g doppeltschwefelsauren Kaliums und erhitzt damit, während der Tiegel bedeckt bleibt, etwa eine Stunde lang auf mäßige Rotglut[1]). Die Schmelze zerreibt man mit wenig Wasser in einem Porzellanmörser, spült sie in einen Kolben von 300 ccm Inhalt mit Marke, fügt so viel kaltes Wasser hinzu, daß der Kolben noch nicht ganz bis zur Marke gefüllt ist, und schüttelt öfters um, bis nach Verlauf einiger Stunden sich alles gelöst hat. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff reduziert man vorhandenes Eisenoxyd zu Oxydul, fällt aber auch vorhandenes Kupfer, sowie das aus dem Platintiegel etwa in Lösung gegangene Platin. Sobald die Flüssigkeit stark nach Schwefelwasserstoff riecht, verdünnt man bis zur Marke, filtriert durch ein trockenes Filter, entnimmt von der durchgelaufenen Flüssigkeit 250 ccm (entsprechend fünf Sechstel der Einwage), bringt sie in einen Erlenmeyerkolben, verdünnt mit noch etwa 200 ccm Wasser und kocht eine Stunde lang, wobei die Titansäure als weißer, gewöhnlich durch etwas Schwefel verunreinigter Niederschlag ausfällt. Um ein starkes

[1]) Enthält das Erz mehr als 0,1 v. H. Phosphorsäure, welche später mit der Titansäure ausfallen würde, so ist es für genaue Bestimmungen rätlich, den bei der Behandlung mit Flußsäure gebliebenen Rückstand zunächst mit Natriumcarbonat zu schmelzen und die Schmelze mit Wasser auszuziehen, wobei die Phosphorsäure gelöst wird und die Titansäure zurückbleibt. Alsdann folgt das Schmelzen mit doppeltschwefelsaurem Kalium.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0068-2 DFG

Einkochen der Flüssigkeit zu verhindern, hängt man während des Siedens einen Trichter in den Hals des Kolbens. Man läßt den Niederschlag absitzen, filtriert[1]) die noch heiße Flüssigkeit von dem Niederschlage möglichst unter Zuhilfenahme eines Saugapparates ab, wäscht mit heißem, schwefelsäurehaltigem Wasser rein aus, trocknet, glüht und wägt den aus TiO_2 bestehenden Rückstand.

i) Die Bestimmung des Chroms. Wesen des Verfahrens. Eine Bestimmung des Chromgehaltes in besonderer Probe kommt vornehmlich bei Chromeisenerzen vor, welche ihres Chromgehaltes wegen auf Eisenchromlegierungen verarbeitet werden, kann jedoch auch bei der Untersuchung gewöhnlicher, aber chromhaltiger Eisenerze notwendig sein.

Für das Aufschließen der in Säuren unlöslichen Chromeisenerze sind zahlreiche Mittel vorgeschlagen worden; am leichtesten und raschesten gelingt die Arbeit, wenn man Natriumsuperoxyd als Aufschließungsmittel benutzt[2]), wie unten beschrieben ist. Die entstehende Schmelze, welche alles Chrom als Chromsäure enthält, wird in Wasser unter Zusatz von Schwefelsäure gelöst und mit einer abgemessenen Menge Eisenvitriollösung versetzt, wodurch die Chromsäure zu Chromoxyd reduziert wird:

$$2\,CrO_3 + 6\,FeO = Cr_2O_3 + 3\,Fe_2O_3.$$

Durch maßanalytische Bestimmung mit Chamäleonlösung ermittelt man die Menge des noch als Eisenoxydul übrig gebliebenen Eisens und in einer zweiten gleichen Probe der Eisenvitriollösung den ursprünglich als Oxydul anwesenden Eisengehalt. Aus dem Unterschiede ergibt sich diejenige Eisenmenge, welche bei der Reduktion der Chromsäure höher oxydiert worden war. Nach Maßgabe der obigen Gleichung erhält man den Titer der Chamäleonlösung auf Chrom, wenn man ihren Titer auf Eisen mit 0,310 multipliziert (S. 35).

Die erforderliche Eisenvitriollösung wird durch Lösen von 50 g kristallisierten Eisenvitriols in einem Gemische von 800 ccm Wasser und 200 ccm konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. Als Maßflüssigkeit dient dieselbe Chamäleonlösung wie für die Eisenbestimmung (S. 26).

---

[1]) Falls die Lösung trübe durch das Filter geht, läßt sich Abhilfe schaffen, indem man auf das Filter eine dünne Schicht Papierfäserchen bringt, welche man durch Behandeln von Filterpapierabfällen mit konzentrierter Salzsäure unter öfterem Rühren mit darauffolgendem Auswaschen mit Wasser erhält. Die Papierfäserchen werden mit so viel Wasser, daß das Ganze dünnbreiige Form annimmt, in einer verstöpselten Flasche zum Gebrauche aufbewahrt.

[2]) Das Verfahren des Aufschließens mit Natriumsuperoxyd ist zuerst durch Hempel eingeführt (Zeitschr. f. anorg. Chem. 1893, S. 193).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0069-0 DFG

Enthält das Erz Vanadin, so liefert das Verfahren zu hohe Ergebnisse, weil auch die Vanadinsäure durch Eisenvitriollösung reduziert wird; doch ist der Gehalt daran selten so beträchtlich, um bei Untersuchungen für den Betrieb Berücksichtigung zu verdienen.

Ausführung der Bestimmung. Man mischt in einem dickwandigen Porzellantiegel von etwa 20 ccm Inhalt[1]) 0,2 g Chromeisenerz innig mit 4 g Natriumsuperoxyd oder 1 g chromhaltiges Eisenerz mit 8 g Natriumsuperoxyd und erhitzt das Gemisch 10 Minuten lang zum Schmelzen, vermeidet jedoch unnötige Überhitzung. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze mit etwa 200 ccm heißen Wassers und erhitzt noch kurze Zeit bis nahe zum Sieden, um alles noch vorhandene Natriumsuperoxyd zu zersetzen[2]). Alsdann setzt man bei 0,2 g Einwage 10 ccm, bei 1 g Einwage 20 ccm Schwefelsäure (1 : 1) hinzu und läßt die Flüssigkeit, in welcher nur noch Kieselsäure ungelöst geblieben sein darf, abkühlen. Sollte ein kleiner schwarzer Rückstand geblieben sein, so gießt man die darüber stehende Flüssigkeit ab, wäscht einige Male durch Dekantieren aus, bringt den Rückstand auf ein kleines Filter, äschert dieses im Platintiegel ein, schmelzt das Zurückbleibende nochmals mit Natriumsuperoxyd im Porzellantiegel einige Minuten lang, behandelt die Schmelze wie zuvor mit heißem Wasser und Schwefelsäure und vereinigt die entstehende Lösung mit der früheren. Zu der solcherart bereiteten Erzlösung fügt man nunmehr aus einer Pipette die Eisenvitriollösung hinzu. Man verwendet hiervon bei Untersuchung chromhaltiger Eisenerze 20 ccm, bei Untersuchung von Chromerzen 30 bis 40 ccm. Man rührt um und läßt aus einer Bürette die Chamäleonlösung hinzutropfen, bis die grüne Farbe der chromhaltigen Lösung (welche um so stärker verdünnt sein muß, je höher ihr Chromgehalt ist) einen deutlichen Stich ins Rötliche (Violette) bekommt, der erst nach einigen Augenblicken wieder verschwindet; bei Erzen, die reicher an Chrom sind, hat man als das Ende der Titration den Zeitpunkt anzusehen, wo sich die ursprünglich grüne Farbe der Lösung verändert. In ein zweites

---

[1]) Gut geeignete Porzellantiegel werden besonders für diesen Zweck von der Königl. Tonwarenfabrik zu Muldenhütten bei Freiberg in Sachsen geliefert. Sie halten zwei bis drei Schmelzen aus. Sollen indes auch Kieselsäure und Tonerde bestimmt werden, so müssen Nickeltiegel benutzt werden. Sie besitzen den Nachteil, daß aus ihnen stets Nickeloxyd in die Schmelze eingeht, welches sich nur schwierig löst; auch sind sie kostspieliger.

[2]) Löst man die Schmelze in kaltem Wasser, ohne vor dem Zusatze der Schwefelsäure zu erhitzen, so kann sich Wasserstoffsuperoxyd bilden, welches beim Zusatze der Säure Chromsäure unter Sauerstoffentwickelung zu Chromoxyd reduziert:

$$2\,H_2CrO_4 + H_2O_2 + 3\,H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 6\,H_2O + 4\,O.$$

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

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0070-2 DFG

Becherglas bringt man die gleiche Menge Eisenvitriollösung, verdünnt auf etwa 200 ccm und behandelt sie ebenfalls mit Chamäleonlösung. Der Unterschied in der Anzahl der für beide Proben verbrauchten Kubikzentimeter entspricht, wie oben erwähnt, derjenigen Eisenmenge, welche durch die Chromsäure aus Oxydul in Oxyd umgewandelt worden war, und ergibt bei Benutzung des in angegebener Weise berechneten Chromtiters den Chromgehalt.

k) Die Bestimmung des Vanadins. Wesen des Verfahrens. In einer ziemlich großen Zahl von Eisenerzen, vornehmlich in Brauneisenerzen, findet sich ein kleiner Vanadingehalt, ohne daß man jedoch bis jetzt irgend einen wesentlichen Einfluß davon auf die Verhüttbarkeit der Erze oder die Beschaffenheit des erfolgenden Eisens entdeckt hätte. Dennoch kann mitunter die Bestimmung wünschenswert sein, und bei Benutzung des hierunter beschriebenen, von Campagne eingeführten[1]) und von mir als zuverlässig befundenen Verfahrens bietet sie keine Schwierigkeiten. Man trennt die Vanadinsäure (Vanadinpentoxyd, V_2O_5) von den Eisenoxyden nach einem von Rothe erfundenen Verfahren[2]) durch Behandeln der salzsauren, alles Eisen als Chlorid enthaltenden und von Salpetersäure freien Lösung mit Äther, wobei das Eisenchlorid vom Äther gelöst wird, die Oxyde des Vanadins aber nicht, reduziert die Vanadinsäure durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure zu Vanadinoxyd, V_2O_4, nach der Gleichung:

$$V_2O_5 + 2\,HCl = V_2O_4 + H_2O + 2\,Cl,$$

verjagt die überschüssige Salzsäure durch Einengen mit Schwefelsäure und titriert mit Chamäleonlösung. Der Titer der Chamäleonlösung auf Eisen mal 0,916 gibt den Titer auf Vanadin:

$$5\,V_2O_4 + 2\,KMnO_4 + 3\,H_2SO_4 = 5\,V_2O_5 + K_2SO_4 + 2\,MnSO_4 + 3\,H_2O.$$

Will man ohne weiteres den Vanadinsäuregehalt des Erzes bestimmen, so hat man den Titer der Chamäleonlösung = 1,631 mal dem Titer auf Eisen zu nehmen[3]).

In Anbetracht des stets sehr niedrigen Vanadingehalts verdünnt man jedoch die für die Eisenbestimmung dienende Chamäleonlösung auf den fünffachen Rauminhalt, um sie für die Vanadinbestimmung zu benutzen, und hat demnach den gefundenen Titer der ersteren durch 5 zu teilen.

Ein geringer Chromgehalt des Erzes schädigt nicht die Richtigkeit der Bestimmung, da Chromoxyd in stark verdünnter saurer Lösung nicht durch Chamäleonlösung beeinflußt wird; ein reichlicher Chromgehalt würde zu hohe Ergebnisse veranlassen.

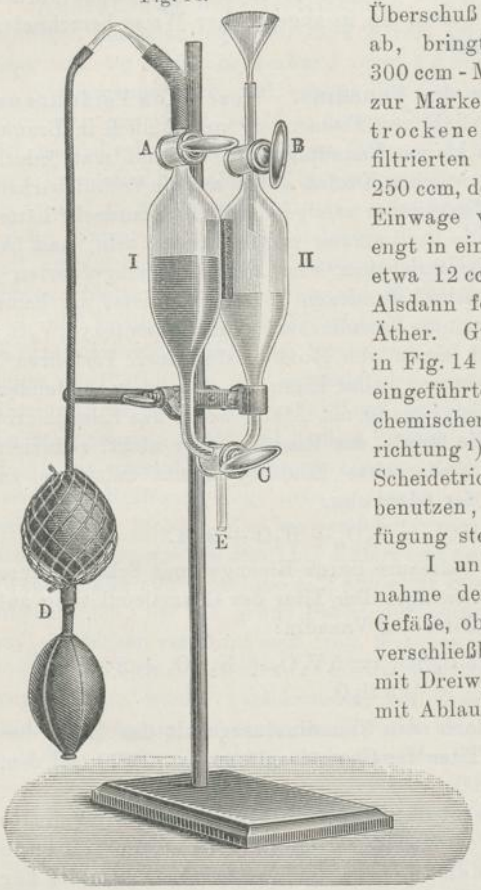
---

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1903, S. 3164.
[2]) Mitteilungen aus den Königl. techn. Versuchsanstalten 1892, S. 132.
[3]) Art und Weise der Rechnung vgl. S. 32.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0071-7 DFG

Ausführung der Bestimmung. Man löst 12 g des Erzes in Salzsäure, prüft nach beendigter Lösung, ob Eisenchlorür vorhanden ist, fügt, sofern dieses der Fall sein sollte, tropfenweise Salpetersäure zu der siedenden Flüssigkeit, bis die Chlorür-(Oxydul-)Reaktion verschwunden ist, hütet sich aber, einen Überschuß davon anzuwenden, kühlt ab, bringt die Lösung in einen 300 ccm-Meßkolben, verdünnt bis zur Marke und filtriert durch ein trockenes großes Filter. Von der filtrierten Lösung entnimmt man 250 ccm, deren Menge nunmehr einer Einwage von 10 g entspricht, und engt in einer Porzellankasserolle auf etwa 12 ccm oder wenig mehr ein. Alsdann folgt die Behandlung mit Äther. Gut geeignet dafür ist die in Fig. 14 dargestellte, von Rothe eingeführte und in den Handlungen chemischer Geräte käufliche Vorrichtung[1]), doch läßt sich auch ein Scheidetrichter von 200 ccm Inhalt benutzen, falls jene nicht zur Verfügung steht.

Fig. 14.



I und II sind die zur Aufnahme der Flüssigkeit bestimmten Gefäße, oben durch Hähne *A* und *B* verschließbar, unten durch ein Rohr mit Dreiweghahn *C* verbunden und mit Ablaufrohr *E* versehen. Nachdem die Verbindung beider Gefäße durch entsprechende Einstellung des Dreiweghahns unterbrochen ist, bringt man in das eine Gefäß die Erzlösung, außerdem etwa 40 ccm Salzsäure von 1,124 spez. Gew., welche man zum Ausspülen des zum Einengen der Erzlösung benutzten Gefäßes benutzt, ohne dabei Wasser anzuwenden. In das zweite Gefäß gießt man Äther von 0,720 spez. Gew., so daß die Flüssigkeiten in beiden Gefäßen gleich hoch stehen. Mit Hilfe eines Kautschukgebläses *D* erzeugt man nunmehr über dem Äther einen geringen Überdruck,

[1]) Eine noch zweckmäßigere ist die von König angegebene, die von Ströhlein & Co. in Düsseldorf zu beziehen ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0072-3 DFG

worauf man den Dreiweghahn öffnet, um unter Benutzung des Gebläses den Äther zu der Erzlösung hinüberzuführen. Alsdann schließt man sofort den Dreiweghahn, ebenso die Hähne *A* und *B* und nimmt das Gefäß aus dem Halter, um es tüchtig in senkrechter und wagerechter Lage zu schütteln, worauf man es wieder einspannt und einige Zeit der Ruhe überläßt. Hierbei sondern sich zwei scharf getrennte Schichten. Die untere, gewöhnlich braun gefärbte Lösung enthält nur noch wenig Eisen, dagegen alles Vanadin, ferner das Kupfer, Antimon, Zink, Aluminium, Mangan, Nickel; die obere, grün gefärbte Flüssigkeit besteht aus einer Lösung von Eisenchlorid in Äther. Man setzt wiederum das Kautschukgebläse auf und führt die untere Flüssigkeit, um sie ein zweites Mal mit Äther zu behandeln, in das zuvor entleerte Gefäß über; die Ätherlösung läßt man ablaufen, um dann frischen Äther einzufüllen und das Verfahren in der nämlichen Weise wie zuvor zu wiederholen. Hierauf läßt man die von Eisen befreite Lösung in eine Porzellanschale ablaufen und zur Verjagung des Äthers bis fast zur Trockne eindampfen; der Rückstand wird mit 50 ccm konzentrierter Salzsäure aufgenommen, die Lösung zur Trockne verdampft und das Verfahren nochmals wiederholt. Nachdem man dann wiederum in Salzsäure gelöst hat, fügt man 5 bis 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure hinzu, dampft ein bis zum Erscheinen weißer Schwefelsäuredämpfe, läßt abkühlen, löst den Rückstand in ungefähr 300 ccm Wasser, erwärmt auf etwa 60° C und titriert mit der verdünnten Chamäleonlösung.

1) Die Bestimmung der Tonerde. Wesen des Verfahrens[1]). Die Tonerde wird in essigsaurer Lösung als Phosphat gefällt, nachdem zuvor die Eisenoxydsalze durch Natriumhyposulfit zu Oxydulsalzen reduziert worden sind.

Ausführung der Bestimmung. Man löst 1 g des Erzes in Salzsäure von 1,19 spez. Gew. auf, verdünnt etwas mit Wasser und filtriert in einen Erlenmeyerkolben von einem Liter Inhalt[2]). Wenn das Waschwasser sich auf Zusatz von Silbernitrat als frei von Säure

---

[1]) Aus A. Wencélius, Analytische Methoden für Thomasstahlhütten-Laboratorien. — Bedingung für die Richtigkeit der Resultate ist, daß Baryum und Strontium in einer in Salzsäure löslichen Form nicht vorhanden sind, und daß gleichfalls Titansäure fehlt.

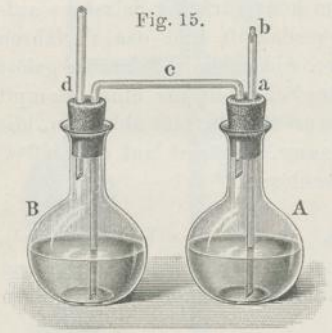
[2]) Ist die auf dem Filter zurückbleibende Kieselsäure rötlich gefärbt, so muß sie aufgeschlossen werden durch Schmelzen mit Soda und Pottasche (vgl. S. 7). Die salzsaure Lösung ist dann nach dem Abfiltrieren der Kieselsäure mit der Hauptlösung zu vereinigen. Ist sie aber weiß, so genügt es, sie durch Abrauchen von Flußsäure und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure auf Verunreinigungen zu prüfen (vgl. S. 54) und diese alsdann als Tonerde in Rechnung zu ziehen (Prüfung, ob Baryum vorhanden ist). Man kann jedoch auch diese Verunreinigungen mit wenig saurem schwefelsauren Kalium schmelzen, die Schmelze in Wasser lösen, das etwas Salzsäure enthält, und die erhaltene Lösung mit der Hauptlösung vereinigen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0073-9 DFG

erweist, verdünnt man mit kaltem Wasser auf 500 ccm, neutralisiert mit Ammoniak, bis eben ein Niederschlag entsteht, fügt 4 ccm konzentrierter Salzsäure und 20 ccm Natriumphosphatlösung (100 g Natriumphosphat in 1 Liter Wasser) hinzu und schüttelt stark um. Wenn der Niederschlag wieder in Lösung gegangen ist, setzt man 50 ccm Natriumhyposulfitlösung (200 g $Na_2S_2O_3$ sind in 1 Liter heißen Wassers gelöst) und 15 ccm Essigsäure zu, hält 15 Minuten lang im Kochen und filtriert so rasch wie möglich unter Zuhilfenahme eines Saugapparates. Man wäscht 5 bis 6 mal mit heißem Wasser aus (das Durchlaufende darf auf Zusatz von einigen Tropfen Eisenchlorid- und Ferricyankaliumlösung nicht blau werden), trocknet, glüht, im Anfang bei Luftzutritt, und wägt das Aluminiumphosphat. 100 Gewichtsteile des Niederschlages enthalten 41,85 Gewichtsteile Tonerde.

m) Die Bestimmung der Kohlensäure. Wesen des Verfahrens. Bei der geringen Wichtigkeit, welche eine sehr genaue Kohlensäurebestimmung für die Verwendbarkeit eines Eisenerzes besitzt, ist es ausreichend, wenn man den Gewichtsverlust ermittelt, welchen das Erz bei der Behandlung mit Säuren erfährt. Unter den zahlreichen für eine solche Untersuchung vorgeschlagenen Apparaten ist der in Fig. 15 abgebildete Fresenius-Willsche (welcher unter dieser Benennung in den Handlungen chemischer Geräte käuflich ist) einer der einfachsten und für diesen Fall zweckdienlichsten. Das Kölbchen *A* hat ungefähr 50 ccm, das Kölbchen *B* 40 ccm Inhalt. *A* enthält das abgewogene Erz und ausgekochtes Wasser; *B* ist bis zur Hälfte seines Rauminhaltes mit konzentrierter Schwefelsäure gefüllt. Da die Stopfen luftdicht schließen müssen, empfiehlt es sich, Kautschukstöpsel anzuwenden, jedoch möglichst kleine, damit das Gewicht des Apparates nicht übermäßig erhöht werde. Das Glasröhrchen *a* ist an seinem oberen Ende durch einen kleinen Kautschukschlauch *b* mit eingestecktem Glasstäbchen verschlossen.

Fig. 15.



Ausführung der Bestimmung. Man wägt 1 g des zu untersuchenden Erzes ab, bringt die Probe in das Kölbchen *A* und dazu etwa 15 ccm ausgekochten Wassers; das Kölbchen *B* füllt man mit Hilfe eines Trichters (so daß der Hals des Kölbchens nicht benetzt wird) bis zur Hälfte seines Rauminhalts mit konzentrierter Schwefelsäure. Alsdann setzt man die Kautschukpfropfen mit sämtlichen Glasröhrchen auf, wägt den ganzen Apparat (sein Gewicht beträgt gewöhnlich etwa 100 g) und saugt vorsichtig an dem Rohre *d*, so daß einige Luftblasen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0074-5 DFG

aus *A* nach *B* übertreten. Die Schwefelsäure steigt demzufolge, sobald man mit Saugen aufhört, in dem linken Schenkel des Rohres *c* um eine gewisse Höhe empor, und man beobachtet einige Sekunden, ob sie in diesem Stande verharre, um sich zu vergewissern, daß der Apparat dicht schließt. Dann saugt man mehr Luft aus *d* und veranlaßt hierdurch einen kleinen Teil der Schwefelsäure, nach *A* überzufließen. Kohlensäure entwickelt sich und wird gezwungen, durch die Schwefelsäure in *B* zu entweichen und dabei ihre mitgenommene Feuchtigkeit abzugeben. Wenn die Entwickelung nachläßt, führt man aufs neue Schwefelsäure aus *B* nach *A* über und wiederholt dieses so oft, als durch den erneuten Zusatz noch Gasentwickelung eintritt, ohne daß jedoch die Sperrflüssigkeit in *B* vollständig hinübergeführt werden darf. Nun erwärmt man den Kolben *A* allmählich über einer kleinen Flamme bis zum gelinden Sieden, wobei gewöhnlich ein nochmaliges stärkeres Entweichen von Kohlensäure eintritt, und setzt dieses Erwärmen so lange fort, als in *B* noch Gasblasen entweichen. Dann entfernt man den Verschluß *b* auf dem Rohre *a*, verbindet das Ende dieses Rohres durch einen Kautschukschlauch mit einem Chlorcalciumrohre oder einer Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure und entfernt die Flamme unter *A*. Infolge der beginnenden Abkühlung tritt sofort getrocknete Luft durch *a* nach *A* ein; während dieser Zeit schließt man zweckmäßig das Rohr *d* durch ein Kautschukröhrchen mit Stopfen, saugt schließlich, wenn die Abkühlung beendet ist und keine Luftblasen mehr in *A* aufsteigen, kurze Zeit an *d*, um alle im Apparate etwa noch vorhandene Kohlensäure zu entfernen, steckt auf das Rohr *a* wieder den bei dem Beginne des Versuchs benutzten Verschluß und wägt.

Auch bei Untersuchung kalkspathaltiger Eisenerze erhielt ich durch dieses Verfahren befriedigendere Ergebnisse als durch Anwendung von Salzsäure zur Zersetzung in einem entsprechend geänderten Apparate [1]).

n) Die Bestimmung des Wassers und der organischen Körper. Wesen des Verfahrens. Bei Erzen, welche frei von Kohlensäure sind und alles Eisen als Oxyd enthalten, mithin unter Einwirkung atmosphärischer Luft in Rotglut nicht höher oxydiert werden können, läßt sich die Bestimmung in einem für die Zwecke des Betriebes ausreichend genauen Grade ausführen, wenn man das gewogene Erz (1 g) im schräg gestellten, offenen Porzellantiegel anfangs gelinde, später stärker glüht, bis das Gewicht unverändert bleibt, und den Gewichtsverlust als Wasser und organische Körper in Rechnung stellt.

---

[1]) Über andere Apparate und Verfahren zur Kohlensäurebestimmung vgl. Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl., **1**, 444; über unmittelbare Bestimmung ebenda, S. 449; ferner Rose-Finkener, Handbuch der analytischen Chemie, 6. Aufl., **2**, 783.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0075-0 DFG

Enthält das Erz jedoch Kohlensäure oder Eisenoxydul, so ist dieses Verfahren nicht zulässig. Man erhitzt in diesem Falle für die Wasserbestimmung das Erz in einer Kugelröhre aus schwer schmelzbarem Glase, durch welche langsam ein Strom trockener (durch ein mit stark getrockneten Chlorcalciumstücken gefülltes Rohr geführter) Luft hindurchgeleitet wird. Die Bewegung der Luft kann durch einen mit Luft gefüllten Gasometer oder einen Sauger[1]) bewirkt werden. Aus dem Kugelrohre tritt die mit dem verflüchtigten Wasser vermischte Luft in ein vorher gewogenes Chlorcalciumrohr[2]), dessen Ende durch einen trockenen, luftdicht schließenden Kork mit dem Kugelrohre verbunden ist. Man trage Sorge, daß in dem vorderen, kälteren Ende des Glührohres kein verdichtetes Wasser zurückbleibe (ein geringes Ansteigen nach der Richtung des Luftstromes ist zweckmäßig), leite nach beendigter Zersetzung und nach Entfernung der Flamme noch einige Zeit trockene Luft hindurch und wäge dann rasch das Chlorcalciumrohr.

Die organischen Bestandteile lassen sich bei solchen Erzen nur durch Elementaranalyse (Verbrennung im Sauerstoffstrome, Auffangen der gebildeten Kohlensäure im gewogenen Kaliapparate, des Wassers im Chlorcalciumrohre) wie bei Untersuchung von Brennstoffen ermitteln. Sofern neben Kohlenstoff und Wasserstoff Kohlensäure und Wasser im Erze enthalten sind, müssen diese in besonderen Proben bestimmt und von der Gewichtszunahme der Kali- und Chlorcalciumapparate bei der Elementaranalyse in Abzug gebracht werden. Für die gewöhnlicheren Untersuchungen hat jedoch eine solche umständliche Bestimmung der organischen Körper keinen besonderen Wert; es genügt meistens, wenn man, nachdem alle sonstigen Bestandteile eines Erzes ihrem Gewichte nach ermittelt worden sind, das an 100 Teilen Fehlende als organische Körper und Wasser annimmt.

Ausführung der Bestimmung. Sie ergibt sich aus dem vorstehend Gesagten.

C. Die Gesamtuntersuchung. Die Bestimmung des Eisens, Mangans, Phosphors, Chroms kann entweder in besonderen Proben, wie oben beschrieben wurde, ausgeführt oder auch mit der Bestimmung der übrigen Körper vereinigt werden; zur Bestimmung des Arsens, Schwefels, Titans, der Kohlensäure empfiehlt es sich in jedem Falle, besondere Proben zu verwenden. Bestimmt man Wasser und organische Körper, so kann der nach Austreibung dieser Körper hinterbleibende Rückstand noch für die Bestimmung der übrigen Körper

[1]) Eine einfache Form des Saugers ist unter „Bestimmung des Kohlenstoffs im Eisen" (Fig. 17) beschrieben.

[2]) Statt des Chlorcalciumrohres kann auch ein Schwefelsäurerohr benutzt werden, nur muß in diesem Falle die zugeführte Luft auch durch Schwefelsäure statt durch Chlorcalcium getrocknet werden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0076-6 DFG

benutzt werden, sofern es etwa an Stoff für die Untersuchung mangelt; bequemer ist es jedoch, auch hierfür eine besondere Probe zu benutzen.

a) Die Bestimmung der Kieselsäure, des Eisens, der Tonerde (Titansäure), des Phosphors, Mangans, der Kalkerde und Magnesia,

wenn durch Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung fällbare Körper, ferner Baryum, Strontium, Chrom, Zink, Nickel oder Kobalt nicht in solchen Mengen zugegen sind, daß ihre Anwesenheit Berücksichtigung erfordert.

Acetatverfahren. Wesen des Verfahrens. Wenn man die nach Abscheidung der Kieselsäure (S. 51) gewonnene Erzlösung, welche alles Eisen als Chlorid, Fe_2Cl_6, enthalten muß, mit Natriumcarbonat bis zur deutlichen Trübung neutralisiert, dann zum Sieden erhitzt und mit Natriumacetat versetzt, fallen Eisenoxyd, Tonerde und Titansäure als basisch essigsaure Salze aus, mit ihnen auch alle Phosphorsäure. In Lösung bleiben das Mangan und die alkalischen Erden. Sämtliche zu bestimmende Körper werden demnach durch das Verfahren in zwei Gruppen gesondert, deren Bestandteile nunmehr durch andere unten beschriebene Verfahren getrennt und bestimmt werden können.

Statt der Natriumsalze zum Neutralisieren und Fällen lassen sich auch die entsprechenden Ammoniumsalze verwenden.

Ausführung des Verfahrens. Man löst in einem Becherglase von etwa 200 ccm Inhalt 3 g des Erzes in Salzsäure (S. 5), scheidet die Kieselsäure ab und bestimmt sie, wie auf S. 51 beschrieben ist. Enthält das Erz Eisenoxydul (Prüfung eines kleinen Tropfens der Lösung durch Kaliumeisencyanid auf einem Porzellandeckel), so setzt man nach beendigter Zersetzung des Erzes Salpetersäure zu der heißen Lösung, erhitzt damit zum gelinden Sieden, prüft aufs neue und wiederholt den Zusatz, falls noch Eisenchlorür anwesend sein sollte. Ein großer Überschuß der Säuren ist zu vermeiden; hat man etwas reichliche Mengen davon gebraucht, so ist es rätlich, den Überschuß zu verjagen, indem man die über dem Rückstande stehende Flüssigkeit ohne weiteres in eine Porzellanschale abgießt und auf etwa 20 ccm einengt, bevor man filtriert.

Die vor und nach dem Aufschließen des beim Lösen hinterbliebenen Rückstandes gewonnenen Lösungen werden in einem Erlenmeyerkolben von $1^1/_2$ bis 2 Liter Inhalt vereinigt, auf $^3/_4$ bis 1 Liter verdünnt und durch allmählichen Zusatz von Natriumcarbonatlösung so weit neutralisiert, wie es angeht, ohne daß ein bei längerem Umschütteln bleibender Niederschlag entsteht. Die Arbeit muß mit Vorsicht ausgeführt werden, und der Zusatz darf schließlich nur in kleinen Tropfen geschehen. Man erkennt die richtige Beschaffenheit der Flüssigkeit an einer bleibenden Trübung ohne wirklichen Niederschlag. Sollte aus Versehen zu viel Natriumcarbonat zugesetzt sein, so wird der entstandene Niederschlag durch tropfenweise zugefügte Salzsäure wieder aufgelöst

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0077-2 DFG

und dann aufs neue die Sättigung mit ganz verdünnter Natriumcarbonatlösung vorgenommen. Nun fügt man einige Tropfen konzentrierter Essigsäure zu der Lösung, erhitzt zum Sieden und setzt alsdann etwa 3 g Natriumacetat hinzu, welches man zuvor in Wasser gelöst hat. Nachdem die Flüssigkeit kurze Zeit im Sieden erhalten worden ist, läßt man den entstandenen Niederschlag sich absetzen, indem man den Kolben schräg in einen Korb legt (Fig. 10 auf S. 37), gießt zunächst die Flüssigkeit (welche farblos sein und deutlich sauer reagieren muß) durch ein geräumiges Filter, bringt alsdann auch den Niederschlag darauf und wäscht ihn mit heißem Wasser gut aus[1]). Für sehr genaue Untersuchungen, zumal von manganreichen Erzen, löst man den Niederschlag in Salzsäure und wiederholt die Fällung; in gewöhnlichen Fällen genügt das einmalige Verfahren.

Nunmehr spritzt man den Niederschlag in ein Becherglas, benetzt das im Trichter belassene Filter, um die zurückgebliebenen Reste des Niederschlages zu lösen, mit heißer verdünnter Salpetersäure (1 : 1), wäscht zunächst mit heißer Salpetersäure, dann mit kaltem Wasser aus, bis das Durchlaufende frei von Eisen ist, und benutzt die durchlaufende Flüssigkeit auch zur Lösung des im Becherglase befindlichen Niederschlages. Ein fernerer Zusatz von Salpetersäure wird nur dann gegeben, wenn die schon vorhandene auch bei längerem Erwärmen nicht zur Lösung des Niederschlages ausreichen sollte. Man läßt auf Zimmertemperatur abkühlen, gießt die Flüssigkeit in einen Meßkolben von $^1/_4$ oder $^1/_2$ Liter Inhalt, verdünnt bis zur Marke, mischt und teilt die Lösung, um einen Teil davon, nachdem er durch Eindampfen eingeengt worden ist, zur Bestimmung des Phosphors nach dem früher beschriebenen Verfahren zu benutzen (sofern man nicht vorzieht, den Phosphor in besonderer Probe zu bestimmen); einen anderen Teil der Lösung, und zwar so viel, daß darin 1 bis 1,5 g gelösten Erzes enthalten sind, verwendet man zur Bestimmung der Tonerde und des Eisens.

Zu diesem Zwecke bringt man die abgemessene Lösung in einen Porzellankocher, erhitzt, fügt Ammoniak in geringem Überschusse hinzu, kocht einige Zeit, bis der Ammoniakgeruch beinahe verschwunden ist, läßt absitzen, bringt den Niederschlag auf ein nicht zu großes Filter, wäscht aus, bis das Waschwasser durch Silberlösung nicht mehr getrübt wird[2]), trocknet vollständig, entfernt den Niederschlag so viel wie

[1]) Zur Prüfung, ob der Niederschlag genügend rein sei, kann man einige Tropfen des Waschwassers mit Ammoniak, dann mit einem Tropfen Natriumphosphatlösung versetzen. Die Flüssigkeit muß hierbei auch nach einigem Stehen klar bleiben.

[2]) Da der durch Acetat erhaltene Niederschlag auch nach dem Auswaschen noch ziemlich viel Chloride enthält, welche in die salpetersaure Lösung eingehen, reicht die empfindliche Prüfung mit Silberlösung zum Nachweis der Reinheit des Niederschlages aus. Kleine Mengen zurückbleibenden Ammoniumnitrats sind ohne Belang; Chloride würden zu einer Bildung flüchtigen Eisenchlorids Veranlassung geben.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0078-8 DFG

möglich vom Filter, verbrennt dieses am Platindrahte und äschert es in einem Porzellantiegel ein, vereinigt alsdann die Asche mit dem Niederschlage, glüht beides im Porzellantiegel[1]) erst bei kleiner, zuletzt bei starker Flamme etwa 30 Minuten lang, läßt im Exsikkator erkalten und wägt. Der gewogene Rückstand besteht aus Eisenoxyd, Tonerde und Phosphorsäure. Hat man den Eisengehalt nicht etwa schon in einer besonderen Probe des Erzes bestimmt, so schüttet man den Niederschlag nach dem Wägen in ein Becherglas von etwa 250 ccm Inhalt, gießt 25 ccm konzentrierter Salzsäure hinzu, bedeckt das Glas mit einem Uhrschälchen und erwärmt auf dem Sandbade, bis alles Eisenoxyd sich gelöst hat und in der Flüssigkeit nur noch weiße Flocken ungelöst gebliebener Tonerde schwimmen. Die Lösung pflegt nach längstens einer Stunde beendigt zu sein. Durch Titrieren der Lösung mit Zinnchlorür oder Chamäleonlösung findet man den Gehalt an metallischem Eisen; multipliziert man diesen mit $^{10}/_{7}$, so erhält man das Gewicht des Eisenoxyds in dem gewogenen Niederschlage.

Der Phosphorgehalt des Erzes wird, wie erwähnt, in einem besonderen Teile der Lösung bestimmt; man berechnet den Phosphorsäuregehalt (1 Tl. Phosphor entspricht 2,29 Tln. Phosphorsäure) und zieht das Gewicht des Eisenoxyds und der Phosphorsäure von dem Gesamtgewichte des Niederschlages ab. Der Gewichtsunterschied ergibt das Gewicht der Tonerde[2]).

Enthielt das Erz Titansäure, so geht auch diese sowohl bei der Fällung durch Acetat als bei der späteren Fällung durch Ammoniak in den Niederschlag ein. Man bestimmt in diesem Falle den Titansäuregehalt in besonderer Probe (S. 52) und zieht das aus der Rechnung sich ergebende Gewicht nebst dem Gewichte des Eisenoxyds und der Phosphorsäure (deren Gehalt nach dem auf S. 43 beschriebenen Verfahren zu ermitteln ist) von dem Gesamtgewichte des geglühten Niederschlages ab. Der Rest ist auch in diesem Falle Tonerde. Wenn der Titansäuregehalt indes nicht erheblich ist (0,5 v. H. oder weniger), sieht man bei Untersuchungen für den Betrieb häufig von der Bestimmung

---

[1]) Platintiegel sind zum Glühen von Eisenoxyd nicht empfehlenswert, da sie leicht Veranlassung zur Abgabe von Sauerstoff aus dem Eisenoxyd und somit zur Entstehung niedrigerer Oxydationsstufen geben.

[2]) Es muß hier erwähnt werden, daß bei der Fällung des Eisenoxyds, der Tonerde und der Phosphorsäure durch Ammoniak leicht ein Teil der letzteren in der ammoniakalischen Flüssigkeit gelöst bleibt, sofern die Menge der Phosphorsäure bedeutend war und man einen großen Ammoniaküberschuß angewendet hatte. Für genaue Untersuchungen ist es demnach empfehlenswert, das ammoniakalische Filtrat durch Zusatz von Magnesialösung auf Phosphorsäure zu prüfen und den hierbei etwa entstehenden Niederschlag zu sammeln, zu glühen und zu wägen, um dessen Phosphorsäuregehalt bei der Berechnung der Tonerde berücksichtigen zu können. — Bei der vorausgehenden Fällung durch Kochen mit Natriumacetat wird dagegen die Phosphorsäure vollständig mit dem Eisen und der Tonerde niedergeschlagen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0079-6 DFG

der Titansäure ab und gibt nur den Gehalt an Tonerde nebst Titansäure in gemeinschaftlicher Summe an, da beide ähnliche Einflüsse auf das Verhalten des Erzes im Hochofen ausüben.

Die beim Filtrieren des durch Natriumacetat erzeugten Niederschlages ablaufende farblose Flüssigkeit wird in einem Becherglase mit einigen Tropfen Brom versetzt und zum Sieden erhitzt. Alles Mangan fällt als Hyperoxydhydrat aus. Man setzt das Erhitzen fort, bis der Geruch nach Brom fast ganz verschwunden ist, bringt den Niederschlag auf ein kleines Filter, ohne jedoch die am Glase festsitzenden Teilchen, welche stets trübe durch das Filter gehen, abzureiben, wäscht ihn aus, trocknet ihn und glüht ihn im Platintiegel. Er besteht aus Manganoxyduloxyd mit 72,05 v. H. Mangan, enthält jedoch stets auch Alkalien oder alkalische Erden[1]). Man löst ihn also nach dem Wägen in Salzsäure unter Erwärmen, wobei man auch die am Glase haftenden Teilchen mitnimmt, setzt das Erwärmen fort, bis der Chlorgeruch verschwunden ist, und bestimmt das Mangan maßanalytisch nach dem auf S. 31 beschriebenen Verfahren, nachdem man der Lösung 2 bis 3 ccm der Eisenchloridlösung (S. 22) zugesetzt und sie mit Wasser verdünnt hat. Durch das vorausgehende Wägen des Niederschlages erhält man die Möglichkeit, die beim Titrieren erforderliche Menge der Chamäleonlösung im voraus zu schätzen, und gewinnt zugleich ein Urteil, ob es zweckmäßig sei, die gewonnene Manganlösung zu teilen oder im ganzen zu behandeln.

Die von dem durch Brom erzeugten Manganniederschlage ablaufende Flüssigkeit wird zur Fällung der Kalkerde in Siedehitze mit Ammoniak in einigem Überschuß[2]) und dann mit Ammoniumoxalat versetzt. Man läßt den Niederschlag 12 Stunden absitzen, dekantiert durch ein tunlichst kleines Filter und wäscht mit Wasser zuerst mehrmals im Glase, dann auf dem Filter vollständig aus. Bei reichlichem Gehalte des Erzes an Magnesia fällt jedoch eine gewisse Menge davon mit dem Kalke nieder. Für genaue Bestimmung empfiehlt sich deshalb Auflösen des Niederschlages in Salzsäure und Wiederholung der Fällung durch abermaligen Zusatz von Ammoniumoxalat und Ammoniak. Das gut ausgewaschene Calciumoxalat wird maßanalytisch unter Benutzung der auch für Eisenbestimmung dienenden Chamäleonlösung (S. 25) bestimmt. Das Verfahren beruht auf der Einwirkung des Chamäleons auf die mit dem Calcium verbundene Oxalsäure, so daß man aus deren

[1]) Um den Fehler zu umgehen, benutzen manche Chemiker Ammoniumcarbonat und -acetat statt der Natriumsalze und fällen dann das Mangan durch Zusatz von Brom oder Hindurchleiten von Bromdämpfen. Näheres hierüber: Fresenius, Zeitschr. für analyt. Chem. 22, 520; 23, 491.

[2]) Sollte beim Zusatze von Ammoniak ein Niederschlag entstehen, so löst man ihn durch Salzsäure wieder auf und fügt Ammoniumchloridlösung hinzu, bis die Flüssigkeit auch beim Übersättigen mit Ammoniak klar bleibt. Fast immer genügen jedoch die schon anwesenden Ammoniumsalze, die Ausfällung der Kalkerde durch Ammoniak allein zu verhindern.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0080-7 DFG

Menge auch den Kalkerdegehalt finden kann. Im Calciumoxalat ($CaC_2O_4 = CaO + C_2O_3$) verhält sich die Menge der Kalkerde zum Oxalsäureanhydrid wie 7 : 9; ferner entsprechen sich den beiden Reaktionsgleichungen gemäß[1]) $5\,C_2O_3 - 10\,Fe$, oder 1 Gew.-Tl. Fe entspricht $^9/_{14}$ Gew.-Tln. C_2O_3. Daher ist der Titer der Chamäleonlösung auf Calciumoxyd gleich Eisentiter $\times \frac{9}{14} \times \frac{7}{9}$, d. h. man teilt den Eisentiter der Chamäleonlösung durch die Zahl 2, um den Calciumoxydtiter zu erhalten. Zur Ausführung der Bestimmung wird der Niederschlag von Calciumoxalat in ein Becherglas gespritzt, das Filter mit stark verdünnter, heißer Schwefelsäure ausgewaschen, das Filtrat samt dem Niederschlage, nachdem man es durch Zusatz von Wasser noch verdünnt hat, auf 60° erwärmt, wobei eine klare Lösung entstehen muß, und mit der Maßflüssigkeit in der auf S. 34 beschriebenen Weise titriert. Ist der Kalkgehalt des Erzes bedeutend, so würde man bei Verarbeitung von 3 g Erz eine sehr erhebliche Menge Chamäleonlösung verbrauchen. In diesem Falle teilt man die Flüssigkeit entweder vor der Fällung des Calciumoxyds oder nach dem Wiederauflösen des erhaltenen Niederschlages[2]).

Zur Bestimmung der Magnesia in der vom Calciumoxalat abfiltrierten Lösung setzt man, ohne zu erwärmen, Natriumphosphatlösung in einigem Überschuß und noch etwas Ammoniak zu, rührt um, ohne die Wände des Glases zu berühren, läßt mehrere Stunden absitzen, filtriert, wäscht den Niederschlag auf dem Filter mit verdünntem Ammoniak (1 Tl. Ammoniak mit 3 Tln. Wasser) aus und verfährt damit wie bei der Phosphorbestimmung nach dem Magnesiaverfahren (S. 45). Der geglühte Rückstand, aus Magnesiumpyrophosphat bestehend, enthält 36,54 v. H. MgO.

b) Abänderung des vorstehend beschriebenen Verfahrens bei Gegenwart von Zink, auch Nickel und Kobalt.

Wesen des Verfahrens. Das Zink bleibt beim Acetatverfahren mit dem Mangan und den alkalischen Erden in Lösung. Es läßt sich aus dieser durch Schwefelwasserstoff ausfällen und als Schwefelzink wägen. Mangan fällt nicht mit aus, sofern die Lösung freie Essigsäure enthält, wohl aber Nickel und Kobalt. Ihre Trennung vom Zink kann, wie hierunter beschrieben ist, bewirkt werden.

Ausführung des Verfahrens. Da die Menge des vorhandenen Zinks häufig weniger als 0,1 v. H. beträgt, verwende man, je nachdem

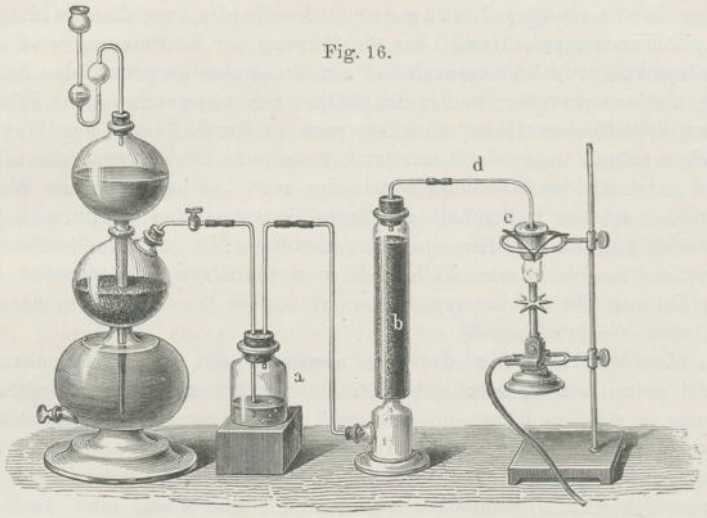
[1]) Vgl. S. 34.

[2]) Da fast sämtliche Filtrierpapiere Kalkerde enthalten, ist es für genaue Bestimmungen erforderlich, sämtliche zu benutzende Filter, insbesondere auch das große Filter für den Acetatniederschlag, zuvor mit heißer verdünnter Salzsäure auszuziehen und dann mit Wasser rein auszuwaschen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0081-3 DFG

der Ausfall der qualitativen Prüfung auf einen größeren oder kleineren Zinkgehalt schließen läßt, 3 bis 6 g Erz zur Untersuchung. Das Auflösen erfolgt wie bei zinkfreien Erzen; ebenso die Fällung des Eisens, der Tonerde und Phosphorsäure durch Kochen der fast neutralisierten, mit einigen Tropfen Essigsäure und einer ausreichend großen Menge von Natriumacetat versetzten Lösung. Zur Fällung des Zinks aus der von dem Acetatniederschlage ablaufenden Lösung leitet man in die, am

Fig. 16.



besten in einem Erlenmeyerkolben befindliche Flüssigkeit, welche freie Essigsäure enthalten und deshalb deutlich saure Reaktion zeigen muß, anhaltend Schwefelwasserstoff, verkorkt dann den Kolben und läßt ihn mindestens 12 Stunden lang ruhig stehen. Alsdann filtriert man durch ein nicht zu großes Filter, wäscht den Niederschlag mit Schwefelwasserstoffwasser aus, während man den Trichter mit einem Uhrschälchen bedeckt hält, trocknet ihn, sofern Nickel und Kobalt nicht in bestimmbaren Mengen zugegen sind, entfernt ihn tunlichst vollständig vom Filter, welches für sich eingeäschert wird, bringt ihn samt der Filterasche in einen Porzellantiegel mit durchlochtem Deckel[1]), bestreut ihn hier mit einer dünnen Schicht Schwefelblumen und glüht ihn hierauf im Wasserstoffstrome anfangs gelinde, später stark. Man bedient sich dazu der in Fig. 16 dargestellten Vorrichtung. Aus dem links sichtbaren Wasserstoffentwickler geht das Gas durch die Waschflasche *a* mit konzentrierter Schwefelsäure, den Chlorcalciumapparat *b* und das gekrümmte Rohr *d* nach dem das Schwefelzink enthaltenden Tiegel *c*.

[1]) In den Handlungen chemischer Geräte gewöhnlich Rosescher Tiegel genannt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0082-9 DFG

Man sorge dafür, daß sämtliche Teile und insbesondere auch der Tiegel mit Wasserstoffgas angefüllt sind, ehe die Flamme unter dem Tiegel entzündet wird. Nach beendigtem Glühen läßt man den Tiegel im Wasserstoffstrome bis auf etwa 100°, dann im Exsikkator vollends erkalten. Der Rückstand ist Zinksulfid mit 67,14 v. H. metallischem Zink [1]).

Enthielt das Erz Nickel oder Kobalt, so besitzt der durch Schwefelwasserstoff erzeugte Niederschlag nicht weiße, sondern graue oder schwärzliche Farbe [2]). Meistens ist ihre Menge so unbedeutend, daß sie bei Betriebsanalysen vernachlässigt werden können; will man sie jedoch vom Zink trennen, so läßt man den Niederschlag noch feucht in Salzsäure, nötigenfalls unter Zusatz eines Körnchens Kaliumchlorat, neutralisiert, nachdem der Schwefelwasserstoff verjagt ist, mit Natriumcarbonat, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, setzt alsdann einen Tropfen Salzsäure hinzu, so daß der Niederschlag eben wieder gelöst wird, und leitet Schwefelwasserstoff ein. Nach einiger Zeit fügt man einige Tropfen einer ganz verdünnten Lösung von Natriumacetat hinzu und setzt das Einleiten von Schwefelwasserstoff noch kurze Zeit fort. Zink wird ausgefällt und wie nach der ersten Fällung behandelt; Nickel und Kobalt bleiben gelöst. Gewöhnlich ist nur ersteres Metall in bestimmbaren Mengen zugegen und kann alsdann, nachdem der Schwefelwasserstoff und die Essigsäure durch Eindampfen mit überschüssiger Salzsäure verjagt wurden, durch Kalilauge kochend gefällt, nach sorgfältigem Auswaschen und Trocknen geglüht und als Nickeloxydul mit 78,58 v. H. Nickel gewogen werden. Will man dagegen anwesendes Kobalt vom Nickel trennen (welche Aufgabe bei Eisenerzuntersuchungen nur selten vorkommt), so engt man die neutrale Lösung stark ein, fügt eine Lösung von Kaliumnitrit (salpetrigsaurem Kalium), welche zuvor mit Essigsäure neutralisiert worden ist, hinzu, dann Essigsäure bis zur deutlich sauren Reaktion und läßt die Flüssigkeit 24 Stunden in gelinder Wärme stehen. Der entstandene Niederschlag von Kobalt-Kaliumnitrit wird abfiltriert, mit einer Lösung von Kaliumacetat, der man etwas Kaliumnitrit zugesetzt hat, ausgewaschen, mit

---

[1]) Auf manchen Werken bestimmt man das Zink maßanalytisch, nachdem es ebenso, wie hier beschrieben, gefällt und dann wieder gelöst wurde. Das Verfahren ist jedoch nicht ganz einfach und kann überhaupt nur dann Zeit ersparen, wenn häufig Zinkbestimmungen ausgeführt werden, für welche man die erforderliche Maßflüssigkeit in Vorrat hält. Beschreibung des Verfahrens: A. Classen, Handbuch der quantitativen Analyse in Beispielen, 5. Aufl., S. 144; Cl. Winkler, Praktische Übungen in der Maßanalyse, 4. Aufl., S. 162 u. 166.

[2]) Falls Kupfer zugegen ist, würde auch dieses mit ausfallen und den Niederschlag färben. Die Untersuchung des Erzes muß dann nach dem unter d) beschriebenen Verfahren erfolgen, da ein anderer Teil des ursprünglichen Kupfergehaltes in den durch Acetat erzeugten Niederschlag eingeht. Das gleiche gilt, wenn das Erz bleihaltig ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0083-5 DFG

Salzsäure unter Erhitzen gelöst und durch Kalilauge aus kochender Lösung gefällt. Der entstandene Niederschlag kann nach dem Trocknen im Wasserstoffstrome geglüht und als metallisches Kobalt gewogen werden. Das Nickel wird aus der Lösung, nachdem diese mit überschüssiger Salzsäure gekocht wurde, wie oben angegeben, gefällt[1]).

Die bei der ersten Fällung des Zinks durch Schwefelwasserstoff hinterbliebene Lösung enthält alles Mangan, Calcium und Magnesium. Man verjagt den größen Teil des Schwefelwasserstoffs durch Kochen, fällt das Mangan durch Brom und verfährt ganz, wie unter a) beschrieben worden ist.

c) Abänderung des Verfahrens bei Gegenwart von Baryum und Strontium.

Wesen des Verfahrens. Ein Teil der in der Überschrift genannten Oxyde pflegt bei der Behandlung des Erzes mit Salzsäure in Form unlöslicher Sulfate neben der Kieselsäure zurückzubleiben, während ein anderer Teil nicht selten in Lösung geht. Durch Zusatz von Schwefelsäure zu der Lösung fällt man auch diesen Teil aus, so daß die Lösung nunmehr nach dem Acetatverfahren behandelt werden kann, während die neben der Kieselsäure hinterbliebenen unlöslichen Sulfate durch Schmelzen mit Natriumcarbonat aufgeschlossen und dann von von der Kieselsäure getrennt werden.

Ausführung des Verfahrens. Man behandelt 3 g Erz mit Salzsäure und fügt, bevor man den ungelöst gebliebenen Rückstand abfiltriert, zur Ausfällung des in Lösung gegangenen Teiles des Baryum- oder Strontiumgehaltes einige Tropfen Schwefelsäure (ein großer Überschuß ist zu vermeiden) zu der heißen Erzlösung, nachdem man einen etwa vorhandenen reichlichen Salzsäureüberschuß durch Abdampfen auf einen kleinen Rest verjagt und die hierbei ausgeschiedenen Salze durch Zusatz von Wasser wieder gelöst hat[2]). Wenn der Rückstand, welcher nunmehr neben der Kieselsäure alles Baryum und Strontium enthält, sich völlig abgesetzt hat (keinesfalls vor Ablauf einiger Stunden), wird er abfiltriert und mit Wasser ausgewaschen.

Enthielt das Erz Eisenoxydul, welches für die spätere Verarbeitung der Lösung nach dem Acetatverfahren in Oxyd umgewandelt werden muß, so wird der hierfür erforderliche Zusatz von Salpetersäure oder Kaliumchlorat erst gegeben, nachdem die Kieselsäure und die Sulfate abfiltriert worden sind.

---

[1]) Näheres über diese Trennung des Kobalts vom Nickel und Bestimmung des Kobalts: Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Aufl., 1, 269 u. 582. Vgl. auch die Bestimmung des Nickels als Nickeloxim in der Zeitschr. f. angew. Chem. 1907, S. 1844, sowie in diesem Leitfaden S. 144.

[2]) Ob überhaupt Baryum oder Strontium gelöst waren, läßt sich durch qualitative Prüfung (S. 16) leicht nachweisen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0084-0 DFG

Das Filter, welches diese Körper enthält, wird feucht in einen Platintiegel gebracht und eingeäschert, hierauf der Rückstand mit etwa der fünffachen Menge Natriumkaliumcarbonat geschmolzen. Man behandelt die Schmelze mit kochendem Wasser, bis sie zergangen ist, filtriert und wäscht mit kochendem Wasser aus. Auf dem Filter hinterbleiben Baryum und Strontium als Carbonate, auch etwa ungelöst gebliebenes Eisenoxyd und gewöhnlich ein Teil der Kieselsäure; alle Schwefelsäure und der Rest der Kieselsäure befinden sich in der Lösung. Man spritzt den ausgewaschenen Rückstand in eine Porzellanschale, äschert das Filter ein, bringt die Asche zu dem Rückstande, fügt Salzsäure zu und dampft zur Abscheidung der Kieselsäure ein. Die trockene Masse wird, wie gewöhnlich, mit Salzsäure befeuchtet, dann mit Wasser behandelt und die Kieselsäure abfiltriert. Zu der von der Kieselsäure ablaufenden baryum- oder strontiumhaltigen Lösung, welche nicht sehr viel freie Säure enthalten darf (widrigenfalls sie durch Eindampfen davon zu befreien sein würde), fügt man in Siedehitze einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure hinzu, erhitzt noch einige Zeit, läßt absitzen, wäscht durch Dekantieren mit heißem Wasser mehrmals aus, nachdem man sich durch erneuten Zusatz von einem oder zwei Tropfen Schwefelsäure zu einem Teile der Lösung und Erhitzen überzeugt hat, daß alles ausgefällt ist, bringt den Niederschlag auf ein Filter und wäscht ihn hier vollständig aus. Die ablaufende Lösung, welche kleine Mengen Eisen, Tonerde und andere Bestandteile des Erzes zu enthalten pflegt, wird mit der zuerst erhaltenen Hauptlösung vereinigt. War Strontium nicht in solcher Menge zugegen, daß es für sich bestimmt werden muß, so trocknet man den ausgewaschenen Niederschlag und behandelt ihn wie bei der Schwefelbestimmung (S. 50). Er enthält nach dem Glühen 65,79 v. H. Baryum. Enthielt das Erz dagegen Strontium in bestimmbaren Mengen, so spritzt man den ausgewaschenen Niederschlag der Sulfate in ein Becherglas und behandelt ihn in gewöhnlicher Temperatur unter häufigem Umrühren mit starker Ammoniumcarbonatlösung. Es entsteht Strontiumcarbonat, während Baryumsulfat unzersetzt bleibt. Nach 12 stündiger Einwirkung filtriert man, wäscht aus und löst das Strontium durch Behandlung mit verdünnter kalter Säure. Das zurückbleibende Baryumsulfat wird abfiltriert, getrocknet, geglüht und gewogen; in der Lösung des Strontiums fällt man dieses, nachdem man einen großen Säureüberschuß durch Abdampfen verjagt hat, durch Zusatz von Schwefelsäure und einer der Flüssigkeitsmenge gleichen Menge Alkohol. Nach 12 stündigem Absitzen wird filtriert, mit verdünntem Alkohol ausgewaschen, getrocknet, geglüht und als Strontiumsulfat mit 56,36 v. H. SrO gewogen.

Die oben erwähnte, beim Schmelzen des Erzrückstandes mit Natriumkaliumcarbonat und nachfolgender Behandlung der Schmelze mit Wasser entstandene alkalische Lösung, welche alle Schwefelsäure des Rückstandes, gewöhnlich auch einen Teil der Kieselsäure und Tonerde

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0085-6 DFG

enthält, wird inzwischen mit Salzsäure zersetzt, die Kieselsäure wird durch Abdampfen abgeschieden und mit der früher erhaltenen Kieselsäure zum Zwecke des Glühens und Wägens vereinigt. Die von der Kieselsäure ablaufende Lösung kommt zur Hauptlösung, welche nunmehr nach dem Acetatverfahren, wie unter a) und b) beschrieben ist, verarbeitet wird.

d) Untersuchung von Erzen, welche Kupfer, Blei, Antimon, Arsen in bestimmbaren Mengen enthalten.

Wesen des Verfahrens. Zur Bestimmung des Arsens verwendet man eine besondere Probe und verfährt dabei, wie auf S. 47 beschrieben ist. Die übrigen in der Überschrift genannten Körper werden zunächst von der größten Menge des Eisens, welche deren Bestimmung erschweren würde[1]), nach dem auf S. 58 beschriebenen Ätherverfahren nach Rothe getrennt, wobei das Eisen vom Äther gelöst wird, die zu bestimmenden Körper nicht. Ihre Bestimmung kann dann in gewöhnlicher Weise geschehen.

Ausführung des Verfahrens. Man behandelt 10 g Erz mit 60 bis 70 ccm Salzsäure, fügt nach beendigter Zersetzung Salpetersäure hinzu, um vorhandene Sulfide zu zerlegen und Eisenchlorür in -chlorid umzuwandeln, wobei man jedoch einen Überschuß nach Möglichkeit vermeidet[2]), erhitzt damit noch einige Zeit, verdünnt mit etwa 50 ccm Wasser, filtriert, wäscht aus, bis das Durchlaufende Rhodankalium nicht mehr rot färbt, und engt die Lösung auf etwa 12 ccm ein. Alsdann folgt die Behandlung mit Äther in derselben Weise, wie oben für die Vanadinbestimmung beschrieben wurde. Die vom Eisen befreite Lösung wird in einer Porzellanschale zur Trockne eingedampft, der Rückstand mit Salzsäure befeuchtet und in Wasser wieder gelöst. Sollte hierbei Bleichlorid oder Bleisulfat als weißer Rückstand ungelöst bleiben, so wird doch die spätere Bestimmung dadurch nicht beeinflußt, und man beläßt den Rückstand, ohne ihn zu filtrieren, in der Flüssigkeit[3]).

Der beim Lösen des Erzes hinterbliebene Rückstand wird durch Schmelzen mit Natriumkaliumcarbonat aufgeschlossen und die Kieselsäure wie gewöhnlich abgeschieden. Auch wenn Bleisulfat zugegen gewesen sein oder sich beim Lösen des Erzes gebildet haben sollte, geht dieses bereits in die erste, stark saure Lösung über; etwa zurück-

---

[1]) S. die Fußnote auf S. 74.

[2]) Enthielt das Erz nur Eisenoxyd (kein Oxydul), so genügt 1 ccm Salpetersäure von 1,4 spez. Gew., im anderen Falle sind 3 bis 4 ccm Salpetersäure erforderlich. Die Säure wird tropfenweise der gelinde siedenden, mit einem Uhrglase bedeckten Flüssigkeit zugesetzt.

[3]) Auch Titansäure kann sich als unlöslicher Rückstand ausscheiden. Da sie später ohnehin von den inzwischen wieder gelösten Metallen getrennt wird, braucht auch sie vorläufig nicht filtriert zu werden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0086-2 DFG

gebliebene kleine Reste werden von der zweiten, nach dem Aufschließen entstandenen Lösung aufgenommen.

Die erhaltene Lösung wird mit der nach dem Ätherverfahren behandelten Hauptlösung vereinigt[1]), alsdann leitet man Schwefelwasserstoff ein, bis die Flüssigkeit stark danach riecht, erwärmt bis nahe zum Sieden, leitet, wenn der Schwefelwasserstoffgeruch nicht mehr sehr deutlich sein sollte, nochmals Schwefelwasserstoff ein und läßt absitzen. Der Niederschlag wird unter Benutzung eines tunlichst kleinen Filters filtriert und mit Schwefelwasserstoffwasser so lange ausgewaschen, bis ein Tropfen des Durchlaufenden beim vorsichtigen Verdampfen auf dem Platinblech keinen Rückstand mehr hinterläßt. Während des Filtrierens und Auswaschens hält man den Trichter durch ein Uhrgläschen bedeckt und sucht diese Arbeiten so viel wie tunlich zu beschleunigen. Nach beendigtem Auswaschen spritzt man den Niederschlag mit möglichst wenig Wasser in ein kleines Porzellanschälchen, gibt einige Kubikzentimeter Schwefelnatriumlösung hinzu und digeriert 10 Minuten in mäßiger Wärme. Dann filtriert man durch dasselbe Filter, von dem eben der Niederschlag heruntergespritzt ist, und wäscht einige Male mit schwefelnatriumhaltigem Wasser aus. In Lösung geht Antimon[2]), auf dem Filter bleiben die Sulfide des Bleies und Kupfers zurück.

Zur Bestimmung des Antimons säuert man die Lösung in einem Becherglase mit Salzsäure an, läßt absitzen, filtriert die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ab, ohne ihn aufzurühren, spritzt Teilchen des Niederschlages, welche auf das Filter gelangt sein sollten, in das Becherglas zurück, fügt, ohne den Niederschlag weiter auszuwaschen, Salzsäure und einige Körnchen Kaliumchlorat hinzu und erhitzt auf dem Sandbade. Bilden sich hierbei dickere Klumpen zusammengeballten Schwefels, so zerdrückt man sie mit einem Glasstabe und filtriert schließlich durch ein kleines Filter den Schwefel ab. Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff fällt man das Antimon; Erhitzen während des Einleitens ist förderlich für das spätere Filtrieren. Der Niederschlag wird mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen und dann vom Filter in ein zuvor geglühtes und gewogenes Glühschälchen gespritzt, worauf man im Wasserbade das Wasser verdunsten läßt. Gelang es nicht, das Filter ausreichend vollständig von dem Niederschlage zu befreien, so kann man es mit Ammoniumnitrat tränken, nach dem Trocknen einäschern und die Asche zu dem in dem Glühschälchen befindlichen

---

[1]) Die Vereinigung beider Lösungen vor der Behandlung mit Äther ist nicht rätlich, weil die in der zweiten Lösung anwesenden Alkalien bei dieser Behandlung zum großen Teile sich ausscheiden und dadurch lästig werden können.

[2]) Arsen kann höchstens noch in kleinen, für die Bestimmung des Antimons nicht in Betracht kommenden Spuren zugegen sein, da es bei dem Abdampfen der ätherhaltigen Lösung verflüchtigt wird.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0087-8 DFG

Rückstande bringen. Nachdem der letztere trocken geworden ist, befeuchtet man ihn mit einigen Tropfen Salpetersäure von 1,40 spez. Gew., setzt 1 bis 2 ccm rauchender Salpetersäure hinzu, dampft wiederum zur Trockne, erhitzt schließlich auf freier Flamme bis zum Glühen und wägt den Rückstand als Antimonoxyd-Antimoniat mit 78,97 v. H. Antimon[1]).

Das Filter, welches die Sulfide des Bleies und Kupfers enthält, behandelt man mit stark verdünnter Salpetersäure unter Erwärmen; wenn die schwarze Farbe verschwunden ist, filtriert man, versetzt das Filtrat mit verdünnter Schwefelsäure, dampft ein, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist, fügt Wasser hinzu, bringt das ausgeschiedene Bleisulfat auf ein kleines Filter, wäscht aus, trocknet, befreit den Niederschlag so viel wie möglich vom Filter, verbrennt letzteres, vereinigt die Asche mit dem Niederschlage, glüht in einem Porzellantiegel und wägt das hinterbleibende Bleisulfat mit 68,69 v. H. Blei.

Das von dem Bleisulfat abfiltrierte Kupfer wird durch Einleiten von Schwefelwasserstoff ausgefällt, mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen, getrocknet, im Porzellantiegel, dessen Deckel man von Zeit zu Zeit lüftet, geglüht und gewogen. Der Rückstand, teils aus Kupfersulfür, teils aus Kupferoxyd bestehend, enthält 79,90 v. H. Kupfer[2]).

Die nach der ersten Fällung durch Schwefelwasserstoff von den Sulfiden des Antimons, Bleies und Kupfers abfiltrierte Flüssigkeit enthält alle diejenigen Körper, welche aus saurer Lösung nicht durch Schwefelwasserstoff fällbar sind, und deren Bestimmung unter a) bis c) beschrieben wurde. Man bringt sie in einen Meßkolben, entnimmt davon für die weitere Untersuchung einen kleineren oder größeren Teil,

---

[1]) Es darf hier nicht unerwähnt bleiben, daß diese Antimonbestimmung stets etwas zu niedrig ausfällt, weil bei der Trennung mit Äther ein Teil des Antimons von letzterem aufgenommen wird. In der Regel ist jedoch der Antimongehalt so unbedeutend, daß der Fehler keine wirkliche Bedeutung besitzt. Um eine genaue Antimonbestimmung zu erhalten, muß man den Eisenchloridgehalt der Erzlösung, ohne sie mit Äther zu behandeln, durch Zusatz von doppeltschwefligsaurem Natrium zu Chlorür reduzieren, etwa überschüssige schweflige Säure durch Kochen entfernen, die Metalle durch Schwefelwasserstoff ausfällen und, wie oben beschrieben, behandeln. Etwa anwesendes Arsen muß in diesem Falle von dem Antimon durch Fällung mit Magnesiumlösung getrennt werden.

[2]) Kleine Mengen Kupfer können bei der Behandlung mit Äther in diesen übergehen, lassen sich ihm aber entziehen, wenn man ihn mit Salzsäure schüttelt. Bei dem ohnehin nie sehr beträchtlichen Kupfergehalte der Eisenerze (fast immer weniger als 0,4 v. H.) ist jedoch der Verlust zu unbedeutend, um jene Behandlung notwendig zu machen.

In manchen Laboratorien wird die Fällung mit Schwefelwasserstoff vorgenommen, ohne vorher das Ätherverfahren anzuwenden, insbesondere dann, wenn nur Kupfer bestimmt werden soll. Die salzsaure Lösung wird dann nur mit Natriumhyposulfit zur Reduktion des Eisenchlorids versetzt, bisweilen aber auch ohne diese Maßnahme mit Schwefelwasserstoff in der Wärme behandelt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0088-3 DFG

je nachdem man einen beträchtlicheren oder geringeren Gehalt an den zu bestimmenden Körpern vermutet, verjagt den Schwefelwasserstoffgehalt der Lösung durch Kochen, verwandelt das noch vorhandene Eisenchlorür durch Zusatz einer tunlichst kleinen Menge Kaliumchlorats in Chlorid, kocht bis zum Verschwinden des Chlorgeruches und verfährt dann, wie früher beschrieben ist. Von dem anwesenden Zinkgehalt geht beim Behandeln der Erzlösung mit Äther ein kleiner Teil in den Äther über; die Menge ist jedoch nicht bedeutend genug, um die Anstellung einer Zinkbestimmung in besonderer Probe nach dem unter b) beschriebenen Verfahren erforderlich zu machen, sofern es sich um Untersuchungen für den Betrieb handelt.

e) Untersuchung chromhaltiger Erze.

Wesen des Verfahrens. Sollen neben Chrom nur Eisen und Mangan bestimmt werden, so schmelzt man das Erz mit Natriumsuperoxyd im Porzellantiegel, wie auf S. 56 beschrieben ist, behandelt die Schmelze mit Wasser, setzt etwas Alkohol hinzu und kocht einige Zeit, wodurch das als Mangansäure in Lösung gegangene Mangan als Manganhyperoxyd ausgefällt wird. Alsdann filtriert man und wäscht aus. Auf dem Filter hinterbleiben neben einem Teile der Kieselsäure und Tonerde die Oxyde des Eisens und Mangans. Man löst sie in Salzsäure und teilt die Lösung, um in einem Teile das Eisen nach dem Zinnchlorürverfahren, in dem anderen Teile das Mangan nach Volhard-Wolffs Verfahren zu bestimmen. Alles Chrom befindet sich in der alkalischen, von den Oxyden des Eisens und Mangans ablaufenden Lösung. Man dampft sie zur Verjagung des Alkohols bis zur Trockne ein, löst den Rückstand wieder in Wasser und bestimmt das Chrom maßanalytisch nach S. 56.

Erheblich weniger einfach gestaltet sich das Verfahren, wenn außer den genannten Körpern auch die Kieselsäure, Tonerde nebst den alkalischen Erden bestimmt werden sollen. Man bestimmt das Eisen in besonderer Probe, wie vorstehend beschrieben ist; in der Lösung für die Gesamtuntersuchung entfernt man die Hauptmenge des Eisens durch das Ätherverfahren und sondert dann die übrigen Körper durch Zusatz von Baryumcarbonat in zwei Gruppen, deren Bestandteile nun, wie hierunter beschrieben ist, getrennt und bestimmt werden.

Ausführung des Verfahrens. Man behandelt das Erz mit Salzsäure, filtriert, oxydiert das in der Lösung etwa vorhandene Eisenoxydul durch Salpetersäure, engt auf einen kleinen Rest ein und entfernt die größte Menge des gelösten Eisens durch Schütteln mit Äther nach dem oben beschriebenen Verfahren. Die hinterbleibende Flüssigkeit wird zur Verjagung des Äthers eingedampft, der Rückstand mit wenigen Tropfen Salzsäure befeuchtet und in Wasser gelöst.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0089-2 DFG

Der beim Behandeln der Erzprobe mit Salzsäure hinterbliebene Rückstand wird durch Schmelzen im Nickeltiegel[1]) nach dem auf S. 56 beschriebenen Verfahren aufgeschlossen. Die Schmelze wird in Wasser gelöst, die Lösung mit Salzsäure im Überschuß versetzt und zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne verdampft; um hierbei die Chromsäure zu reduzieren, setzt man etwas Alkohol zu und wiederholt das Eindampfen der salzsauren Lösung mit Alkohol, sofern der Chromsäuregehalt der Flüssigkeit beträchtlich war. Der beim letzten Eindampfen hinterbleibende Rückstand wird mit nur wenig Salzsäure befeuchtet, alsdann wird Wasser zugefügt und die Kieselsäure abfiltriert.

Beide erhaltenen Lösungen werden in einem Erlenmeyerkolben vereinigt, dessen Inhalt etwa viermal so groß ist als der Rauminhalt der Lösungen, und in gewöhnlicher Temperatur mit Baryumcarbonat versetzt, welches in Wasser aufgeschlämmt ist. Man hüte sich, zu viel davon mit einem Male zuzusetzen, damit nicht die eintretende Kohlensäureentwickelung ein Überschäumen der Flüssigkeit veranlasse, und höre mit dem Zusatze auf, wenn auch nach längerem Schütteln ein deutlicher, aber nicht erheblicher Überschuß des Baryumcarbonats vorhanden ist. Der Kolben wird alsdann bis nahe zum Halse mit destilliertem Wasser gefüllt, verstopft und von Zeit zu Zeit umgeschüttelt, ohne erwärmt zu werden. Nach mindestens 24 Stunden (bei großem Chromgehalt 48 Stunden) filtriert man und wäscht aus. Auf dem Filter befinden sich Eisenoxyd, Tonerde, Chromoxyd, Phosphorsäure nebst dem überschüssig zugesetzten Baryumcarhonat; die Flüssigkeit enthält das Mangan, Zink, Nickel[2]), Kobalt und die alkalischen Erden. Man entfernt durch Zusatz eines geringen Überschusses von Schwefelsäure in Siedhitze alles Baryum, fügt so viel Natriumacetat hinzu, daß alle freie Schwefelsäure gebunden wird und die Lösung nur noch freie Essigsäure enthält (hatte man den Schwefelsäurezusatz etwas reichlich genommen, so ist es ratsam, zunächst etwas Natriumcarbonatlösung zuzusetzen, ohne jedoch vollständig zu neutralisieren) und verfährt alsdann nach S. 63 oder 70.

Die auf dem Filter gebliebenen Metalloxyde löst man in Salzsäure, und auch aus dieser Lösung entfernt man zunächst durch Schwefelsäure in Siedhitze alles Baryum. Die ablaufende Flüssigkeit wird in einem Porzellankocher bis nahe zum Sieden erhitzt, mit Ammoniak in geringem Überschuß versetzt und damit gekocht, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit farblos ist und nur noch schwach nach Ammoniak riecht. Man läßt absitzen, wäscht den Niederschlag

---

[1]) Aus einem Porzellantiegel würden reichliche Mengen Tonerde in Lösung gehen, welche in diesem Falle das Verfahren erschweren können.

[2]) Durch das Aufschließen im Nickeltiegel wird eine reichliche Menge Nickel in die Lösung geführt. Das Verfahren ist deshalb nicht anwendbar, wenn auch das Nickel bestimmt werden soll. Auch bei der Zinkbestimmung ist auf die Anwesenheit des Nickels Rücksicht zu nehmen (S. 67).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0090-6 DFG

mit heißem Wasser zunächst mehrmals durch Abgießen, dann auf dem Filter vollends aus (Prüfung mit Silberlösung). Er enthält Eisenoxyd, Tonerde, Chromoxyd, Phosphorsäure. Man trocknet ihn, glüht ihn, nachdem man ihn tunlichst vom Filter entfernt und dieses für sich verbrannt hat, im Porzellantiegel und wägt. Nach dem Wägen wird er in einem Achatmörser zerrieben und mit der zehnfachen Menge Natriumsuperoxyds geschmolzen, worauf man die Schmelze mit Wasser auszieht und die Lösung filtriert. Alles Chrom geht als Chromsäure in Lösung und wird nach Ansäuern der Lösung mit Schwefelsäure und Zusatz von Eisenvitriollösung maßanalytisch nach dem auf S. 55 beschriebenen Verfahren bestimmt; das Eisen hinterbleibt im Rückstande. Man löst ihn in Salzsäure, bestimmt die Menge des Eisens durch das Zinnchlorür- oder Chamäleonverfahren und berechnet daraus den Eisenoxydgehalt im Niederschlage. Den Gehalt des Erzes an Phosphorsäure bestimmt man in besonderer Probe, wie früher beschrieben; aus dem gefundenen Chromgehalt berechnet man den Chromoxydgehalt des Niederschlages und aus dem Gewichtsunterschiede den Tonerdegehalt[1]). Daß für die Ermittelung des Gesamteisengehaltes eine besondere Probe benutzt und mit Natriumsuperoxyd aufgeschlossen werden müsse, wurde schon oben erwähnt.

II. Die Untersuchung der Zuschläge.

A. Allgemeine Bemerkungen. Als Zuschlag dient fast immer **Kalkstein** oder **Dolomit.** Bei der Untersuchung handelt es sich vornehmlich um die Bestimmung der Kieselsäure, des Eisenoxyduls, der Tonerde, des Kalks und der Magnesia. Mitunter ist eine Prüfung auf Schwefel und Phosphor erforderlich; selten treten Metalle der Schwefelwasserstoffgruppe, ferner Zink, Nickel oder Kobalt in solchen Mengen auf, daß ihre Bestimmung erforderlich wird. Dagegen sind Baryum und Strontium bisweilen zugegen.

In seltenen Fällen finden kieselsäure- und tonerdereiche Gesteine **(Tonschiefer, Diabas)** alz Zuschläge Verwendung.

B. Gang der Untersuchung. Man verfährt ganz ähnlich wie bei Erzuntersuchungen. Ein Unterschied ist durch den Umstand bedingt, daß bei Untersuchung kalkreicher Gesteine Kieselsäure, Eisenoxydul und Tonerde in weit geringerer Menge, Kalkerde (bei Dolomiten Magnesia) in weit größerer Menge als in den Erzen anwesend sind.

---

[1]) 1 Tl. Chrom des Erzes entspricht 1,46 Tln. Chromoxyds, 1 Tl. Phosphor 2,29 Tln. Phosphorsäureanhydrids.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0091-2 DFG

Löst man also, wie bei Erzuntersuchungen, 3 g für die Untersuchung, so teilt man nach der Abscheidung der Kieselsäure, des Eisenoxyds, der Tonerde und des Manganoxyduls die Lösung, so daß für die Kalk- und Magnesiabestimmung nur etwa 0,5 g, höchstens 1 g zur Verarbeitung gelangt. Da eine genaue Kalkerdebestimmung bei so beträchtlichem Kalkerdegehalt nicht ganz leicht ist, kann man nach vorgenommener Teilung der Lösung zwei Proben gleichzeitig verarbeiten, um in der einen den Kalk maßanalytisch, in der anderen gewichtsanalytisch zu bestimmen, wie auf S. 67 beschrieben ist.

Der Mangangehalt der Zuschläge ist häufig so unbedeutend, daß er vernachlässigt werden kann. In diesem Falle läßt die Untersuchung sich abkürzen, indem man Eisenoxyd und Tonerde sofort durch Ammoniak in Siedhitze fällt, ohne das Acetatverfahren anzuwenden, und alsdann die Lösung teilt, um in angegebener Weise Kalkerde und Magnesia zu bestimmen. Der durch Ammoniak erhaltene Niederschlag wird mit heißem Wasser ausgewaschen, bis das Durchlaufende von Silberlösung nicht mehr getrübt wird, dann getrocknet und, wie auf S. 64 beschrieben, behandelt.

Phosphor ist in der Regel nur in kleinen Mengen anwesend. Um den Gehalt daran zu bestimmen, löst man am geeignetsten eine besondere Probe (3 bis 5 g), um sie nach dem Molybdatverfahren (S. 43) zu verarbeiten.

Schwefel wird wie bei Erzuntersuchungen bestimmt.

Der Kohlensäuregehalt läßt sich annähernd aus dem Gehalt an Kalkerde und Magnesia berechnen, wobei vorausgesetzt ist, daß diese Körper als Carbonate anwesend waren. 1 Gew.-Tl. Kalkerde entspricht 0,782 Gew.-Tln. Kohlensäure, 1 Gew.-Tl. Magnesia 1,090 Gew.-Tln. Kohlensäure.

Auch bei Untersuchung der oben genannten kieselsäure- und tonerdereichen Gesteine ist der Gang der Untersuchung im wesentlichen ganz derselbe wie bei Erzuntersuchungen. Enthalten die Gesteine Alkalien in größeren Mengen, so kann ihre Bestimmung ebenso wie bei den unten beschriebenen Schlackenuntersuchungen ausgeführt werden.

III. Die Untersuchung des Roheisens und schmiedbaren Eisens.

Außer den gewöhnlichen Eisengattungen gelangen die verschiedenen Legierungen des Eisens mit Mangan (Eisen- oder Ferromangane), Silicium (Siliciumeisen, im Handel auch Ferrosilicium genannt), Chrom, Wolfram, Molybdän, Vanadin zur Untersuchung. Die Verfahren hierfür sind deshalb in folgendem ebenfalls beschrieben.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0092-8 DFG

1. Das Probenehmen.

Graues Roheisen und die meisten Sorten schmiedbaren Eisens lassen sich mit Hilfe einer harten Feile zerkleinern. Neue Feilen sind jedoch mit einer ziemlich dicken Fett- und Harzschicht überzogen, und die mit einer solchen Feile genommenen Späne entwickeln beim Erhitzen im Probierrohre reichliche Mengen brenzliger Gebilde. Aus diesem Grunde ist es ratsam, neue Feilen zunächst durch Behandlung mit Äther von ihrem Überzuge zu befreien und die zuerst entfallenden Späne beiseite zu werfen.

Wo indes eine Bohrmaschine zur Verfügung steht, bildet diese ein bequemeres Mittel als die Feile zur Zerkleinerung des Eisens. Da die sämtlichen Teile einer solchen Maschine fettig sind, trage man Sorge, die Späne vor der Berührung mit ihnen zu schützen, und sammele sie auf einem untergelegten Bogen Glanzpapier oder einer Tafel Weißblech. Selbstverständlich muß trocken gebohrt werden, obgleich sich der Bohrer hierbei leicht erhitzt. In diesem Falle wird er herausgenommen und durch einen vorrätig gehaltenen zweiten Bohrer ersetzt. Die Bohrspäne sind gröber als die Feilspäne, welcher Umstand bei manchen Untersuchungen ihre Auflösung erschwert; es ist deshalb zweckmäßig, mit nicht zu raschem Vorschube und mit stumpfem Bohrer zu arbeiten.

Hat man gehärteten Stahl zu untersuchen, so gelingt die Zerkleinerung mit Hilfe der Feile oder Bohrmaschine ohne weiteres gewöhnlich nicht. Ein Ausglühen zu dem Zwecke, den Stahl für den Angriff der genannten Werkzeuge zugänglicher zu machen, legt die Gefahr einer Abminderung des Kohlenstoffgehaltes durch Verbrennung nahe und muß, wenn dieser bestimmt werden soll, jedenfalls bei möglichstem Abschluß der Luft bewirkt werden, z. B. in geschmolzenem Blei. Mitunter jedoch gelingt es auch ohne eigentliches Glühen, den Stahl zerspanungsfähig zu machen, wenn man ihn mehrere Tage hindurch einer Temperatur von 200 bis 300° C aussetzt, z. B. durch Auflegen auf die eiserne Platte eines geheizten Zimmerofens[1]). Ein Bohrer aus sehr hartem Stahl (z. B. Wolframstahl) mit ganz stumpfer Schneide ist in diesem Falle das geeignetste Werkzeug zur Zerspanung.

Die kohlenstoffreicheren Sorten weißen Roheisens lassen sich am leichtesten durch Zerstoßen in einem großen Mörser aus hartem Tiegelstahl zerkleinern; kohlenstoffarmes weißes Roheisen (Kohlenstoffgehalt

---

[1]) Sollen die einzelnen Kohlenstofformen — nicht nur der Gesamtkohlenstoffgehalt — bestimmt werden, so ist freilich auch dieses Mittel nicht anwendbar, da die Kohlenstofformen schon bei 200° C sich ändern können.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0093-4 DFG

= etwa 3 v. H) ist in der Regel zu wenig spröde, um durch Stoßen zerkleinert werden zu können, wird aber durch einen harten Bohrer aus Wolframstahl angegriffen.

Beachtung verdient der Umstand, daß viele Eisensorten an verschiedenen Stellen ihres Querschnittes ungleich zusammengesetzt sind; graues Roheisen pflegt an rasch erkalteten Stellen (am Umfange) kohlenstoffreicher, an langsam erkalteten (nach der Mitte zu) siliciumreicher zu sein. Flußeisen und Flußstahl (einschließlich des Tiegelstahls) sind wegen der beim Erstarren stattgehabten Saigerung am Umfange der Stücke gewöhnlich ärmer an Kohlenstoff, Phosphor und Schwefel als in der Mitte, und der Unterschied kann recht erheblich sein; Schweißeisen aus einem Pakete gewalzt, kann dieser Entstehungsweise gemäß an verschiedenen Stellen einen verschieden hohen Kohlenstoff-, Phosphor-, Schwefelgehalt besitzen. Eine Probe, welche die durchschnittliche Zusammensetzung des Eisenstückes besitzen soll, darf deshalb nicht etwa von den Außenflächen entnommen werden, sondern man muß sie möglichst gleichmäßig von dem ganzen Querschnitte einer Roheisenmassel, eines Flußeisenblockes, eines Gußstückes, eines gewalzten oder geschmiedeten Stabes abtrennen. Auch bei Untersuchung weißen Roheisens empfiehlt es sich, kleinere Stücke von verschiedenen Stellen zu entnehmen und gemeinschaftlich zu zerkleinern.

Bei Proben von Graueisen kann es bisweilen geschehen, daß sich infolge von Reibung der Späne aneinander Graphit von dem Eisen loslöst, und daß als eine weitere Folge des Schüttelns eine teilweise Trennung nach dem spezifischen Gewichte eintritt. Das muß natürlich, so gut es geht, vermieden werden. Wenn man, um dem Übelstande abzuhelfen, kleine Würfel aus dem Eisen ausschneidet und sie der Untersuchung unterwirft, so ist demgegenüber zu bemerken, daß das keine Durchschnittsprobe ist.

Manche Legierungen müssen ohne vorherige andere Behandlung durch eine Schmelze aufgeschlossen werden (z. B. Ferrochrom, Ferrosilicium). Es ist in diesem Falle nötig, die Legierung pulverfein zu zerkleinern (im Stahlmörser oder zuletzt im Achatmörser). Auch Ferro-Mangan-Legierungen zerkleinert man, soweit es gehen will, weil man ganz richtig sagt, daß die Gleichmäßigkeit einer Probe in bezug auf die chemische Zusammensetzung um so größer ist, je feiner sie ist. Nimmt man bei der Zerkleinerung Siebe zu Hilfe, so ist auch hier der Grundsatz zu befolgen, das auf dem Siebe Zurückbleibende nicht wegzuwerfen, sondern weiter zu zerstampfen oder zu zerreiben und dann mit dem schon Durchgefallenen zu vereinigen und zu mischen.

Daß jeder an dem Eisenstücke etwa haftende fremde Körper, Sand und Schlackenstückchen, Glühspan u. a. m., zuvor sorgfältig entfernt werden muß, bedarf kaum der Erwähnung.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0094-0 DFG

2. Das Auflösen.

Für die meisten Untersuchungen dient Salzsäure oder Salpetersäure als Lösungsmittel. Welche dieser beiden Säuren Verwendung findet, ist durch die Eigentümlichkeiten des Untersuchungsverfahrens bedingt.

Wird Salzsäure verwendet, so benutzt man solche von 1,124 spez. Gew. (nicht, wie bei Erzuntersuchungen, 1,19 spez. Gew.), und man gebraucht für 1 g Eisen etwa 5 ccm Säure [1]); beim Lösen in Salpetersäure benutzt man solche von 1,18 bis 1,20 spez. Gew. und verwendet für je 1 g Eisen 12 ccm. Vorkommende Ausnahmen sind bei der Beschreibung der betreffenden Verfahren besonders erwähnt.

Beim Auflösen in Salzsäure wie in Salpetersäure entsteht, wenn das Eisen leicht löslich und stark zerkleint ist, eine heftige Gasentwickelung, die beim Auflösen in Salpetersäure noch durch die eintretende Erhitzung der Flüssigkeit verstärkt wird. Um ein Überschäumen der Lösung zu vermeiden, ist es deshalb erforderlich, Gefäße anzuwenden, welche mindestens den fünffachen Rauminhalt von der Raummenge der anzuwendenden Flüssigkeit besitzen; beim Lösen in Salpetersäure trage man außerdem Sorge, eine zu starke Erhitzung zu vermeiden, indem man entweder das Lösungsgefäß in kaltes Wasser stellt, bis das Eisen fast ganz gelöst ist, oder indem man die zu lösende Probe nicht mit einem Male, sondern nach und nach in kleinen Mengen in die im Lösungsgefäße befindliche Säure schüttet und einen erneuten Zusatz erst gibt, wenn das zuvor stattgehabte heftige Aufschäumen vorüber ist. Erst zuletzt erhitzt man die Lösung zum Sieden.

Siliciumreiche oder chromreiche Eisensorten (Siliciumeisen, Chromeisen) widerstehen oft dem Angriffe der genannten Säuren, sowohl wenn sie einzeln, als wenn sie gemischt (als Königswasser) angewendet werden. Siliciumeisen läßt sich in Lösung bringen, wenn man es mit einem Gemisch aus Salzsäure und Brom (auf 1 g Eisen 20 ccm Salzsäure von 1,124 spez. Gew., 2 ccm Brom) unter allmählicher Erwärmung behandelt, oder wenn man es im fein zerkleinerten Zustande mit der fünf- bis sechsfachen Menge Natriumkaliumcarbonats im Platintiegel schmelzt, bis die Masse ruhig geworden ist. Da das Gemisch sich stark erhitzt und heftig schäumt, muß die Erhitzung vorsichtig geschehen und ein geräumiger Platintiegel dafür benutzt werden. Die Schmelze wird mit Wasser aus dem Tiegel ausgelöst und mit Salzsäure angesäuert; soll die Kieselsäure unlöslich gemacht werden, so dampft man die saure Lösung zur Trockne und verfährt, wie auf S. 52 beschrieben ist. Soll nicht Silicium, sondern Phosphor, Eisen, Mangan, Kupfer bestimmt werden, so läßt sich durch Zusatz von Flußsäure (auf je 0,1 g Silicium etwa 1 ccm Flußsäure) zu der Salz- oder Salpetersäure

[1]) Wird überhaupt nur 1 g Eisen oder noch weniger gelöst, so ist ein etwas reichlicher bemessener Säurezusatz rätlich.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0095-6 DFG

und Erhitzen zum Sieden die Lösung siliciumreichen Eisens bewerkstelligen. Man kann ein Glasgefäß zum Lösen benutzen, wenn man die Menge der Salz- oder Salpetersäure etwas reichlich bemißt (z. B. 25 ccm auf 1 g; 35 ccm auf 2 g) und dadurch die Einwirkung der Flußsäure auf das Glas abschwächt. Eindampfen nach dem Lösen ist nicht erforderlich [1]).

Chromeisen läßt sich durch Schmelzen mit Natriumsuperoxyd, wie auf S. 56 beschrieben ist, löslich machen.

3. Die qualitative Prüfung.

A. Allgemeine Bemerkungen. Die qualitative Prüfung des Eisens ist insofern einfacher als diejenige der Erze, da verschiedene Körper, welche in den letzteren nicht selten auftreten, im Eisen überhaupt nicht vorkommen können, weil sie unter den bei der Darstellung des Eisens herrschenden Einflüssen entweder nicht aus ihren in den Erzen vorhandenen Verbindungen reduziert oder auch im reduzierten Zustande nicht vom Eisen aufgenommen werden. Hierher gehören die Metalle der alkalischen Erden und der Alkalien; Zink und Blei können höchstens in sehr kleinen, für die Verwendung des Eisens unerheblichen Spuren auftreten [2]); Aluminium nur dann, wenn es im metallischen Zustande dem Eisen zugesetzt worden war. Ob dieser Fall vorlag, ist fast immer schon bekannt, bevor die Prüfung vorgenommen wird. Andere Körper dagegen treten regelmäßig im gewerblich dargestellten Eisen auf, so daß aus diesem Grunde es nicht erforderlich ist, sich durch besondere Prüfung von ihrer Anwesenheit zu überzeugen. Hierher gehört an erster Stelle Kohlenstoff, dessen Anwesenheit sich durch den beim Auflösen des Eisens in verdünnter Schwefel- oder Salzsäure entwickelnden eigentümlichen Geruch kundgibt; ebenso ist kein Eisen ganz frei von Phosphor und Schwefel. Silicium findet sich in den meisten Roheisensorten und in vielem Flußeisen (insbesondere im Tiegelstahl und im Bessemermetall); seine Ermittelung läßt sich jedoch mit der quantitativen verbinden, ohne dadurch zeitraubender zu werden.

B. Gang der Untersuchung. Zur Prüfung auf Antimon, Chrom, Titan, Kupfer, Mangan, Kobalt, Nickel, Vanadin, welche Körper zwar nicht regelmäßig, aber doch ziemlich häufig im Eisen vorkommen [3]), löse man 1 bis 2 g des Eisens in Salpetersäure von

---

[1]) Chem. News 82, 269; daraus in „Stahl und Eisen" 1901, S. 178 (Ibbotson u. Brearley). Später ist das Verfahren durch R. Fried geprüft und empfohlen (Zeitschr. f. angew. Chemie 1903, S. 176).

[2]) Untersuchungen hierüber: „Stahl und Eisen" 1894, S. 810.

[3]) Antimon, Kupfer, Kobalt, Nickel können im Roheisen und in jedem schmiedbaren Eisen auftreten, Mangan vorzugsweise im Roheisen und Flußeisen, Titan, Vanadin, Chrom im Roheisen, sowie im Titan-, Vanadin- und Chromstahl.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0096-1 DFG

1,18 spez. Gew., dampfe in einer Porzellanschale zur Trockne, erhitze den Rückstand zur Zerstörung der Nitrate in der Schale selbst oder in einem Tiegel zur Rotglut und behandle ihn dann wie bei der Ermittelung jener Körper in den Erzen teils vor dem Lötrohre, teils durch Auflösen in konzentrierter Salzsäure.

Arsen, welches ebenfalls einen nicht seltenen Begleiter des Eisens bildet, hinterbleibt, wenn man das Eisen in verdünnter Salzsäure löst, größtenteils in dem Rückstande. Es läßt sich finden, indem man den getrockneten Niederschlag auf Kohle prüft; oder, indem man ihn mit Salpeter schmelzt, die Schmelze mit Wasser löst, das ungelöst Gebliebene abfiltriert, die Lösung mit Salzsäure ansäuert, Magnesialösung und Ammoniak im Überschuß hinzufügt und mit einem Glasstabe umrührt. Ein kristallinischer, bei kleinem Gehalte erst nach einiger Zeit entstehender Niederschlag von Ammonmagnesium-Arsenat verrät die Anwesenheit des Arsens.

Wolfram bildet einen absichtlich zugesetzten Bestandteil des Wolframstahls. Es hinterbleibt beim Auflösen in Salpetersäure als Wolframsäure und läßt sich vor dem Lötrohre (gelbe Boraxperle und blaue, bei Gegenwart von Eisen rote Phosphorsalzperle in der Reduktionsflamme) oder durch die Prüfung mit Zinnchlorür nachweisen [1]).

Molybdän, welches in neuester Zeit ebenfalls dem Werkzeugstahle bisweilen zur Erhöhung von dessen Härte zugesetzt wird, läßt sich aus der salzsauren Lösung des Stahls durch anhaltendes Einleiten von Schwefelwasserstoff nebst dem Kupfer, Antimon, Arsen als brauner Niederschlag fällen. Man kann ihn auf Kohle mit dem Lötrohre untersuchen (Beschlag von Molybdänsäure; in der Nähe der Probe kupferroter Anflug von Molybdänoxyd); oder man schmelzt ihn mit Salpeter, löst in Wasser, gießt die klare Flüssigkeit von dem gebliebenen Rückstande ab, säuert sie mit Salzsäure schwach an und legt ein Stückchen blankes Kupferblech hinein, worauf sich die Lösung bei Gegenwart von Molybdän nach kurzer Zeit schön dunkelblau färbt.

4. Die quantitative Untersuchung.

A. Allgemeine Bestimmungen. Wie bei Erzuntersuchungen kann entweder die Aufgabe vorliegen, nur einzelne, für das Verhalten des Eisens besonders wichtige Körper (Kohlenstoff, Phosphor, Silicium, Schwefel, Mangan u. a. m.) zu bestimmen oder eine Gesamtuntersuchung anzustellen. Auch in letzterem Falle ist es meistens zweckmäßiger, besondere Proben für die Bestimmung einzelner Körper oder kleinerer Gruppen von Körpern zu verwenden. Für jedes der in folgendem

[1]) Lösen des beim Behandeln mit Salpetersäure erhaltenen Rückstandes nach dem Auswaschen in Ammoniak, Zusatz von Zinnchlorür, Ansäuern mit Salzsäure und Erwärmen, wodurch ein nach einiger Zeit blau werdender Niederschlag entsteht.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0097-7 DFG

beschriebenen Bestimmungsverfahren ist daher eine besondere Probe erforderlich; wo sich mehrere Bestimmungen vereinigen lassen, ist dieses besonders erwähnt.

B. Gang der Untersuchung. a) Bestimmung des Kohlenstoffs. Erläuterung. Der Gesamtkohlenstoffgehalt des Eisens tritt in verschiedenen Formen[1]) auf, von denen gewöhnlich mehrere nebeneinander anwesend sind. Vorläufig kennt man von diesen Formen den Graphit nebst der Temperkohle, welche sich Auflösungsmitteln gegenüber ebenso wie der Graphit verhält und deshalb nur in gemeinschaftlicher Summe mit diesem bestimmt werden kann[2]), die Carbidkohle und die Härtungskohle. In den meisten Fällen begnügt man sich, den Gesamtkohlenstoffgehalt zu bestimmen; auch wenn man die einzelnen Kohlenstofformen getrennt bestimmen will, muß doch die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes vorausgehen.

α) Die Bestimmung des Gesamtkohlenstoffgehaltes. *αα*) Gewichtsanalytische Kohlenstoffbestimmung. Bei allen den hierher gehörenden Bestimmungsverfahren wird der Kohlenstoff zu Kohlensäure verbrannt, welche in einem gewogenen Kaliapparate oder Natronkalkrohre aufgefangen wird. Die Zahl der im Laufe der Zeit entstandenen Verfahren hierfür ist sehr beträchtlich. Ihrem Wesen nach lassen sie sich jedoch in zwei Gruppen sondern. Bei den Verfahren der einen Gruppe werden sämtliche Bestandteile des Eisens durch Einwirkung oxydierender Mittel gleichzeitig verbrannt, wobei die entstehende Kohlensäure gasförmig entweicht, um dann in der erwähnten Weise aufgefangen und gewogen zu werden, während die übrigen Körper im festen Zustande (z. B. beim Glühen des Eisens im Sauerstoffstrome) oder in Lösung (bei Anwendung flüssiger Oxydationsmittel) zurückbleiben. Bei den Verfahren der anderen Gruppe findet zunächst eine Zerlegung der zu untersuchenden Eisenprobe durch Einwirkung solcher Körper statt, welche den Kohlenstoffgehalt unbeeinflußt lassen, das Eisen dagegen lösen (z. B. Kupferammoniumchloridlösung) oder verflüchtigen (Chlor). Der zurückbleibende Kohlenstoff, welcher niemals ganz rein ist, muß auch in diesen Fällen durch ein sich anschließendes Verfahren zu Kohlensäure verbrannt und als solche gewogen werden.

Von der ersten der beiden Gruppen sind zwei, von der letzten ist nur eins, das Chloratverfahren, beschrieben worden. Das Kupferammoniumchloridverfahren, so genaue Werte es auch liefern mag, ist wegen seiner unbequemen Ausführungsweise und längeren Zeitdauer

---

[1]) Näheres hierüber: Ledebur, Handb. d. Eisenhüttenk., 5. Aufl., 1, 326; Wedding, Handb. d. Eisenhüttenk., 2. Aufl., 1, 27.

[2]) Schenk hat in dem Buche „Physikalische Chemie der Metalle", Halle a. S. 1909, S. 144, einen Weg vorgezeichnet, auf dem es gelingen kann, Graphit und Temperkohle auf Grund ihrer verschiedenen Dampfspannung nebeneinander zu bestimmen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0098-3 DFG

nur noch vereinzelt in Anwendung. Ähnlich würde es dem Chlorverfahren ergehen, wenn es nicht in bestimmten Fällen das Chlorschwefelsäureverfahren ergänzen müßte. Nachdem jetzt aber die direkte Verbrennung im elektrisch geheizten Ofen sich einzubürgern beginnt, wird auch jenes entbehrlich werden [1]).

Chromschwefelsäureverfahren nach Särnström. Wesen des Verfahrens. Die abgewogene Eisenprobe wird in einem Gemisch von Schwefelsäure und Chromsäure unter längere Zeit fortgesetztem Sieden gelöst, wobei der größte Teil des Kohlenstoffs ohne weiteres zu Kohlensäure verbrannt wird, ein kleiner Teil aber als Kohlenwasserstoff entweicht, welcher in einer besonderen Vorrichtung zu Kohlensäure und Wasser verbrannt wird. Das gesamte entwickelte Gas wird alsdann getrocknet und durch die zur Aufnahme der Kohlensäure bestimmten Apparate hindurchgeleitet.

Das Verfahren eignet sich gut zur Untersuchung aller derjenigen Eisensorten, welche durch das erwähnte Säuregemisch zerlegt werden, also des gesamten schmiedbaren Eisens, des gewöhnlichen grauen und weißen Roheisens, sowie der Eisenmangane; nicht anwendbar ist es für Kohlenstoffbestimmungen im reichen Siliciumeisen und in Chromeisenlegierungen mit reichem Chromgehalt.

Erforderliche Reagenzien. 1. Gesättigte Chromsäurelösung (ungefähr 180 g Chromsäure in 100 ccm Wasser). Man kocht sie zur Zerstörung aller organischen Körper, nachdem man sie mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt hat, etwa 30 Minuten in einem mit Kühler versehenen Kolben im kohlensäurefreien Luftstrome, läßt sie im Luftstrome erkalten und hebt sie in gut verstöpselter Flasche zum Gebrauch auf. Sie enthält in 1 ccm ungefähr 1 g Chromsäure.

2. Schwefelsäure (1 : 1). Man vermischt konzentrierte reine Schwefelsäure (1,84 spez. Gew.) mit der gleichen Raummenge Wasser und hebt sie zum Gebrauch auf.

3. Kalilauge zum Auffangen der entwickelten Kohlensäure. Man löst 15 g Kaliumhydroxyd in 25 ccm Wasser.

Beschreibung des Apparates. Fig. 17 stellt eine geeignete Anordnung des erforderlichen Apparates dar.

a ist eine Winklersche Schlange mit Kalilauge. Sie hat den Zweck, der angesaugten Luft jede Spur von Kohlensäure zu entziehen.

b ist ein Kochkolben von etwa 400 ccm Inhalt mit Einlaßtrichter und Hahn, oben mit eingeschliffenem Schlangenkühler versehen. Die innere Weite des Kühlrohres muß mindestens 3 mm betragen, damit

[1]) Beschreibungen der meisten Verfahren für die Kohlenstoffbestimmung im Eisen und vergleichende Untersuchungen über ihre Zweckmäßigkeit sind mitgeteilt in den Verhandlungen des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes 1893, S. 280 u. ff.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0099-1 DFG

das hindurchgehende Gas nicht einen zu beträchtlichen Widerstand finde. Der Einlaßtrichter ist durch ein Rohr mit eingeschliffenem Fuße und einen Kautschukschlauch mit der Schlange *a* verbunden. Das in

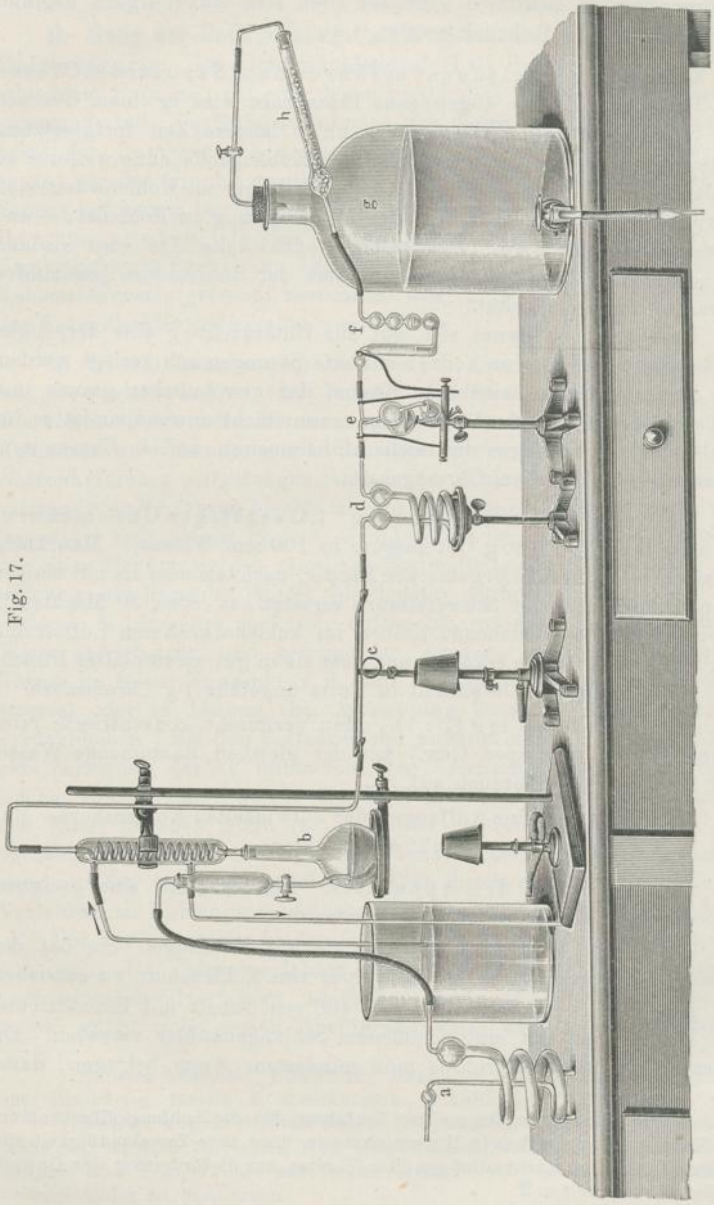


Fig. 17.

den Kolben führende Rohr des Einlaßtrichters erstreckt sich so weit nach unten, daß es in die im Kolben befindliche Flüssigkeit eintaucht, ohne jedoch den Boden des Kolbens zu berühren[1]). Der Hahn im Einlaßrohre wird nur bei der Prüfung des zusammengesetzten Apparates auf Dichtigkeit benutzt und bleibt übrigens während des ganzen Versuches geöffnet.

c ist ein Platinrohr von 0,5 mm lichter Weite, an beiden Enden mit angelöteten Messingschlauchstutzen versehen. Die Gesamtlänge des Rohres beträgt 300 mm, nach der Biegung zu der Schleife etwa 220 mm. Es wird an der Stelle der Schleife durch einen Bunsenbrenner zum hellen Glühen erhitzt und hat den Zweck, die Verbrennung der hindurchgehenden, mit Luft gemischten Kohlenwasserstoffe zu bewirken[2]).

An Stelle dieses Platinrohres kann auch ein etwa 10 mm weites, 400 mm langes Rohr aus schwer schmelzigem Glase benutzt werden, welches an dem ausgehenden Ende zu einer Öffnung von ungefähr 1,5 mm Weite ausgezogen, auf eine Länge von etwa 100 mm mit grobkörnigem, im Luftstrome gut ausgeglühtem Kupferoxyd gefüllt ist und in einem passenden Öfchen zum Glühen erhitzt wird. Geeignet dafür würde ein Ofen sein, wie oben in Fig. 13 auf S. 53 dargestellt ist. Das Rohr muß jedoch häufig ausgewechselt werden, und für öftere Benutzung ist deshalb das Platinrohr bequemer.

d ist eine Winklersche Schlange mit konzentrierter Schwefelsäure, zum Trocknen des aus *c* kommenden Gases dienend.

e ist ein Kaliapparat. Um ihn zu füllen, taucht man das an der größeren Kugel des Apparates sitzende Rohrende in die in einem kleinen Gefäße befindliche Kalilauge, deren Bereitung oben angegeben ist, saugt am anderen Ende, bis die drei unteren Kugeln in wagerechter Stellung fast gefüllt sind, und wischt das eingetauchte Ende mit einem zusammengedrehten Papierstreifen innen und außen sorgfältig aus. Fig. 18 zeigt das Maß der Füllung des Apparates und zugleich diejenige Stellung, welche er während des Versuches einzunehmen hat, damit die kohlensäurehaltige Luft, welche stets durch die Kugel *m* eintreten muß, bei jedem Übergange in eine folgende Kugel aufs neue gezwungen ist,

---

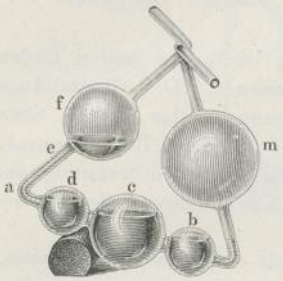
[1]) Für die Einrichtung dieses Kolbens diente ein von Lunge in „Stahl und Eisen" 1891, S. 666 beschriebener Kolben als Muster. Inzwischen ist eine Reihe anderer Spezialkochkolben auf dem Markte erschienen, aus welcher hier der von Corleis u. Göckel (Preisliste), der von Grzeschick (Chem.-Ztg. 1908, S. 1092; „Stahl und Eisen" 1908; Hersteller: Gust. Müller in Ilmenau), ferner die von Wiedemann, Schott und Preuß („Stahl und Eisen" 1909, Nr. 37) genannt seien. Neue Kochbecher koche man vor der Benutzung eine Stunde lang mit etwa 15 ccm der oben beschriebenen Chromsäurelösung und 150 ccm Schwefelsäure (1 : 1) aus.

[2]) In letzter Zeit sind auch statt des Platinrohres mit Platinschnitzeln gefüllte Quarzrohre empfohlen worden (Chem.-Ztg. 1909, S. 1186), die zwar etwas billiger sein mögen, aber auch leichter zerbrechlich sind als jene.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0101-3 DFG

durch die Kalilauge hindurch ihren Weg zu nehmen. Bemißt man die Füllung zu reichlich, so entstehen leicht Verluste durch Verspritzen [1]). Die Enden des Apparates werden, solange er nicht in Benutzung ist, durch Kautschukröhrchen mit Glasstopfen geschlossen.

Fig. 18.



f ist ein im unteren Teile konzentrierte Schwefelsäure enthaltendes Kugelrohr, etwa 10 cm hoch. Es dient zur Aufnahme der durch den trockenen Gasstrom aus dem Kaliapparate mitgenommenen Feuchtigkeit und muß, wie dieser, vor und nach dem Versuche gewogen werden. Auch dieses Rohr darf nur so weit gefüllt werden, daß, solange kein Gas hindurchgeht, nur die untere Kugel Schwefelsäure enthält und diese während des Versuches nicht über die zweite Kugel emporsteigt. Die Füllung wird durch Saugen an dem rechts befindlichen Ende bewirkt, während das linke Ende in die Schwefelsäure eintaucht.

g ist ein Sauger (Aspirator) einfacher Einrichtung. Das dazu gehörige Rohr *h* ist mit Chlorcalcium gefüllt und hat den Zweck, das Zurücktreten von Feuchtigkeit nach dem Schwefelsäurerohr *f* zu verhindern. Das Ausflußrohr taucht mit seinem unteren Ende in ein Gefäß mit Wasser, wodurch das Zurücktreten von Luft verhütet wird.

Ausführung der Bestimmung. Man verwendet:

von Roheisen 1,5 g und gebraucht zum Auflösen 20 ccm Chromsäurelösung nebst 150 ccm Schwefelsäure;

von schmiedbarem Eisen 3 g und zum Auflösen 20 ccm Chromsäurelösung nebst 200 ccm Schwefelsäure [2]).

Wenn man den Apparat zusammenstellt, die Schlange *a* jedoch noch nicht angeschlossen hat, prüft man ihn auf Dichtigkeit, indem man den Hahn des Kolbens *b* schließt und den Hahn des Saugers *g* allmählich öffnet. Wenn nach einiger Zeit Gleichgewichtszustand hergestellt ist, dürfen keine Luftblasen mehr durch die Flüssigkeiten in *d*, *e* und *f* hindurchgehen. Alsdann schließt man den Hahn bei *g* wieder, öffnet den Hahn des Kolbens *b*, so daß die äußere Luft von hier wieder

[1]) Statt des abgebildeten Liebigschen Kaliapparates kann auch irgend ein anderer dem Zwecke dienen. Weniger zweckmäßig finde ich die von manchen Chemikern benutzten Natronkalkröhren.

[2]) Manche Chemiker setzen, angeblich zur rascheren Lösung des Eisens und zur Verringerung der Kohlenwasserstoffentwickelung, der Lösungsflüssigkeit auch Kupfersulfatlösung zu. Ich habe bei zahlreichen vergleichenden Versuchen gefunden, daß dieser Zusatz nicht allein entbehrlich ist, sondern auch, zumal bei Untersuchung graphitreichen Eisens, leicht zur Erlangung zu hoher Ergebnisse führt, vermutlich infolge der Bildung schwefliger Säure.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0102-9 DFG

zutreten kann [1]), entfernt den Kaliapparat *e* und das Schwefelsäurerohr *f*, bringt die abgewogene, in einem Glaseimerchen befindliche Probe in den Kolben (den man zu diesem Zwecke schräg hält, nachdem man den Kühler abgehoben hat), setzt den Kühler wieder auf, schließt die Schlange *a* an, entzündet die Flamme unter dem Platinrohre und saugt einige Liter kohlensäurefreier Luft hindurch. Inzwischen wägt man den Kaliapparat und das Schwefelsäurerohr, nachdem man beide mit einem leinenen oder seidenen Tuche gut abgewischt hat. Hierauf schließt man den Hahn des Saugers, schaltet die beiden gewogenen Apparate so ein, daß sie dicht zusammenstoßen [2]), und läßt durch den Einlaßtrichter des Kolbens zunächst die zuvor abgemessene Chromsäurelösung, dann die Schwefelsäure einfließen. Mit dem Eingießen der Schwefelsäure wartet man, bis die Chromsäurelösung vollständig das Einlaufrohr verlassen hat, damit dieses nicht durch ausgeschiedene Chromsäure verstopft werde; durch entsprechendes Öffnen des Hahnes am Sauger regelt man die Geschwindigkeit des Einlaufens. Sobald die letzte Schwefelsäure in den Einlaßtrichter eingegossen ist, schließt man die Schlange *a* wieder an, damit nicht kohlensäurehaltige Luft angesaugt werden kann. Wenn nun die Schwefelsäure sämtlich im Kolben angelangt ist und Luftblasen im Kolben aufsteigen, schüttelt man diesen, um die Flüssigkeiten zu mischen, durch kreisförmige Bewegung, nachdem man ihn ein wenig emporgehoben hat, entzündet alsdann die darunter befindliche Flamme und bringt nun die Flüssigkeit allmählich ins Sieden. Auch der Kühler des Kolbens *b* wird nunmehr in Tätigkeit gesetzt. Da sich anfänglich eine reichliche Menge ausgeschiedener Chromsäure am Boden abgelagert hat, wiederhole man häufig das Schütteln des Kolbens, um das Zerspringen zu verhüten, bis die Chromsäure sich gelöst hat. Währenddem wird ununterbrochen ein langsamer Luftstrom durch den Apparat hindurchgesaugt, so daß in der Sekunde zwei bis drei Luftblasen durch die Flüssigkeiten in *e* und *f* hindurchgehen; ist der Gang zu rasch, so entstehen leicht Verluste. Steigt während des Auflösens des Eisens die Gasspannung im Kolben in einem Maße, daß die Flüssigkeit in den Einlaßtrichter zurückgedrückt wird, so entfernt man auf einige Zeit die Flamme unter dem Kolben und bläst auch wohl mit dem Munde dagegen, um ihn etwas zu kühlen. Hat man die Flamme richtig eingestellt, so kommt die Flüssigkeit nach 20 bis höchstens 30 Minuten ins Sieden; man erhält sie $2^1/_2$ Stunden darin, löscht nach Verlauf dieser Zeit die Flamme, entfernt den Kaliapparat nebst dem Schwefelsäurerohr und wägt, nachdem man beide wiederum mit einem

---

[1]) Wollte man den Kaliapparat herausnehmen, bevor die Luft von links her in den Kolben gelangen kann, so würde der Luftdruck von rechts die Schwefelsäure aus dem Schlangenrohre *d* in das Platinrohr *c* treiben.

[2]) Wenn das nicht der Fall ist, könnte die von dem Gasstrome aus der Kalilauge mitgenommene Feuchtigkeit zum Teil an den die Verbindung herstellenden Gummischlauch abgegeben werden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0103-5 DFG

Tuche abgewischt hat. Die stattgehabte Gewichtszunahme mal $^3/_{11}$ ergibt die Menge des verbrannten Kohlenstoffs [1]).

Verbrennung im elektrisch geheizten Ofen durch Sauerstoffgas. Wesen des Verfahrens. Zur ersten der auf S. 84 erwähnten Gruppen gehörig, besteht es darin, daß Sauerstoff über die möglichst hoch erhitzte Probe geleitet wird, wobei Eisen und die ihm beigesellten Stoffe vollkommen verbrannt werden. Die gasförmig entweichende Kohlensäure wird ebenso wie bei dem vorher beschriebenen Verfahren in Kalilauge aufgefangen und gewogen. Soll allerdings die Oxydation einigermaßen schnell und vollständig verlaufen, so muß die Temperatur der Eisenprobe ungefähr 1000° betragen. Auf solche Weise lassen sich alle gewöhnlichen Eisenarten und Spezialstähle, sowie einige hochprozentige Eisenlegierungen auf ihren Kohlenstoffgehalt prüfen. Bei manchen Legierungen der letzten Art, wie bei Spiegeleisen, Eisenmangan, Siliciumeisen und Chromeisen, bleibt aber trotz der hohen Temperatur die Verbrennung unvollständig, wenn man ihnen nicht gewisse Stoffe beimischt, welche katalytisch die Verbrennung begünstigen. Als solche Stoffe sind vorgeschlagen worden: Wismutsesquioxyd, Zinkoxyd, Eisenoxyd, Kupferoxyd, Bleichromat, Bleioxyd, Mennige [2]). Ein besonders gut wirkender Körper ist nach meinen Erfahrungen das Kobaltoxyd, weshalb es für diesen Zweck empfohlen sei [3]).

Hauptsächliches Zubehör.

1. Ein elektrisch heizbarer Ofen, denn nur ein solcher ist imstande, die erforderliche Temperatur herbeizuführen [4]). Er hat die Form eines wagerecht liegenden Röhrenofens und besitzt ein Heizrohr aus einer

---

[1]) Bei Untersuchung kohlenstoffarmen Eisens kann es geschehen, daß der Kaliapparat *e* leichter geworden ist als zuvor, weil aus ihm mehr Feuchtigkeit an das Rohr *f* abgegeben als Kohlensäure aufgenommen wurde. Selbstverständlich kann nur das Gesamtgewicht beider Gefäße vor und nach dem Versuche in Frage kommen.

[2]) „Stahl und Eisen" 1907, S. 631; 1908, S. 131; 1909, S. 1156.

[3]) Brunck hat dieses Mittel schon für die Schwefelbestimmung in der Kohle empfohlen, um eine vollständige Verbrennung der organischen Substanz zu erzielen (Zeitschr. f. angew. Chemie XVIII, Heft 39). Die günstige Wirkung beruht, seinen Versuchen zufolge, auf der Ozonisierung des Sauerstoffs und tritt im höchsten Maße dann hervor, wenn das Kobaltoxyd bei niedriger Temperatur dargestellt wird. Auch bei den von mir angestellten Versuchen war es höchst wirksam, obwohl es zuvor bei hoher Temperatur geglüht worden war. Ich will es aber dahingestellt sein lassen, ob die Ursache der Wirkung dieselbe ist wie dort, wo die Versuchstemperatur verhältnismäßig niedrig ist; anzunehmen ist es wohl.

[4]) Ob es möglich ist, in einem mit Kacheln versehenen, gewöhnlichen Verbrennungsofen diese Temperatur mit Hilfe der neuerdings in den Handel gebrachten Mékerbrenner (Bezugsquelle: P. F. Dujardin u. Co., Düsseldorf 74, Breitestr. 71) zu erreichen, habe ich noch nicht untersuchen können, doch ist es bei den Vorzügen dieser Brenner, ausreichenden Gasdruck vorausgesetzt, wohl denkbar.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0104-1 DFG

sehr feuerbeständigen Masse[1]), auf dessen Außenseite eine Spirale von Platinband (5 mm breit und 0,01 mm stark) gewickelt ist, welche beim Durchgange des elektrischen Stromes ins Glühen kommt. Dieses innere Rohr ist von einem weiteren Zylinder aus Eisenblech oder feuerfester Masse umgeben, der Raum aber zwischen beiden zur Vermeidung von Wärmeverlusten mit zuvor gut ausgeglühter Asbestwolle ausgefüttert. Die Stirnseiten sind durch feuerfeste, eingekittete Ringe verschlossen. Die Anfertigung eines derartigen Ofens kann man selbst vornehmen, man kann ihn aber auch fertig von der Firma W. C. Heraeus in Hanau beziehen, die Spezialöfen für unseren Zweck mit einem Stromverbrauch von 8 Amp. bei 110 Volt und von 6 Amp. bei 220 Volt herstellt[2]). Der von mir benutzte Ofen[3]) ist von einfacher, aber zweckentsprechender Konstruktion; seine ganze Länge beträgt 220 mm, die lichte Weite des Heizrohres 24 mm und der Stromverbrauch bei 220 Volt 3 bis 4 Amp. Die Öfen sind in 10 Minuten auf 1000° zu bringen.

Zu dem Ofen ist ein Vorschaltwiderstand erforderlich und zweckmäßigerweise ein Amperemeter mit einem Meßbereiche bis 10 Amp. anzuschaffen.

2. Ein Verbrennungsrohr aus Quarzgut oder außen glasiertem Porzellan (ohne innere Glasur) von 50 bis 60 cm Länge und 15 mm innerem Durchmesser[4]). Die Wandstärke des Quarzrohres betrage 2 mm, die des Porzellanrohres 3 mm. Die Rohre werden durch an den Ofenenden angebrachte Eisenbleche gestützt, so daß sie an dem Heizrohre nicht anliegen. Außerdem sorgen über die Rohre geschobene Asbestscheiben dafür, daß keine Wärme verloren gehe und die Rohrenden nicht übermäßig warm werden. Zum Verschließen des Rohres dienen Gummistopfen. Vor der Verwendung sind die Rohre von anhaftendem Staube und Verpackungsmaterial zu reinigen und kurze Zeit im Sauerstoffstrome zu glühen.

3. Die die Eisenprobe aufnehmenden Schiffchen sind schroffem Temperaturwechsel ausgesetzt, haben hohe Hitzegrade auszuhalten und

---

[1]) Röhren aus sehr feuerfestem Ton sind zu beziehen von der Tonwarenfabrik der Königl. Muldnerhütte bei Freiberg i. S., solche aus künstlichem Korund von der Dynamidon G. m. b. H. in Mannheim-Waldhof (sehr zu empfehlen), solche aus Marquardtscher Masse von der Königl. Porzellanmanufaktur in Berlin.

[2]) Sonderpreisliste über Marsöfen.

[3]) Nach meiner Angabe angefertigt von dem Elektromechaniker Gerlach am metallographischen Laboratorium der hiesigen Bergakademie, der zu näherer Auskunft gern bereit ist. Der Preis dieses Ofens stellt sich insgesamt auf 50 bis 60 ℳ.

[4]) Rohre aus undurchsichtigem Quarzgut (Marke Dekuge III) sind von der Deutschen Quarzgesellschaft in Beuel bei Bonn a. Rh. zu beziehen (Preis etwa 5 ℳ), die Porzellanrohre von den Königl. Porzellanmanufakturen in Berlin und Meißen, sowie von der Porzellanfabrik Kahla, Zweigniederlassung Freiberg i. S. Ich benutze welche aus der letztgenannten Fabrik und bin sehr zufrieden damit (Preis etwa 1 ℳ).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0105-6 DFG

müssen auch dem zwischen 1100 und 1200° teilweise schmelzenden Inhalte in chemischer Beziehung einigen Widerstand entgegensetzen. Sie müssen insbesondere auch billig sein, weil der Verbrauch, zumal bei der hohen Temperatur von 1100 bis 1200°, ziemlich bedeutend ist. Eine geeignete Masse dafür ist Porzellan oder guter feuerfester Ton. Schiffchen der letzten Art sind von mir hauptsächlich benutzt worden und haben mehrere Bestimmungen überdauert, außer wenn bei Temperaturen von 1100 bis 1200° der Inhalt festgeschmolzen war[1]). Ihre Länge sei 100 bis 120 mm, ihre obere Breite 14 mm, nach unten sind sie, der Form des Rohres entsprechend, gerundet. Die Porzellanschiffchen sind unglasiert. Vor dem Gebrauche sind die Schiffchen auszuglühen.

Zum Einschieben der Schiffchen in das Verbrennungsrohr und zum Herausziehen sind 30 bis 40 cm lange und 3 mm starke Quarzstäbe zu benutzen, deren ein Ende zu einem Haken von 2 bis 3 mm Länge rechtwinkelig umgebogen ist. Man hüte sich, die heißen Stäbe mit organischen Stoffen in Berührung zu bringen (hölzerne Tischplatten!), weil bei dem darauf folgenden Einschieben des Schiffchens in das heiße mit Sauerstoff gefüllte Rohr eine Oxydation der angeklebten Substanz eintreten könnte.

4. Unbedingt erforderlich dürfte eine Einrichtung zum Messen der Temperatur sein, welche besteht aus einem Thermoelement nach Le Chatelier aus Platin- und Platinrhodiumdraht, sowie aus einem Zeigergalvanometer von Siemens u. Halske mit einem Meßbereiche bis 1600°. Die Drähte des Thermoelements brauchen nicht stärker zu sein als 0,2 bis 0,3 mm und haben eine Länge von je 50 cm; durch Kapillarröhren aus Marquardtscher Masse von 0,4 mm lichter Weite bei 1,4 mm äußerem Durchmesser sind sie voneinander isoliert. Die Lötstelle soll möglichst dicht am Schiffchen liegen. Zum Schutze der Drähte und der bequemeren Handhabung wegen werden sie mit der Lötstelle voran in eine gemeinsame Hülle aus Quarzgut geschoben, die an einem Ende zugeschmolzen, bei 1,5 mm Wandstärke 2 mm weit und etwa 20 mm lang ist (Pyrometerschutzrohr). Man schiebt auf der Seite des Verbrennungsrohres, wo der Sauerstoff eintritt, das Pyrometerschutzrohr so weit hinein, daß es ganz darin liegt, die Lötstelle der Drähte sich aber dicht am Schiffchen befindet. Die freien Drahtenden läßt man neben dem Gummistopfen heraustreten, jedoch so, daß niemals Berührung stattfindet, und verbindet sie durch Vermittelung von Kupferdrähten mit dem Galvanometer, auf dem man direkt die Temperatur ablesen kann. Man achte darauf, daß die Stellen, an denen die Element mit den Kupferdrähten verbunden sind, sich nicht erheblich erwärmen. Allerdings wird wegen der Erwärmung dieser Verbindungsstellen, der sogenannten Kaltlötstellen, auf Zimmertemperatur — eigentlich sollte ihre Temperatur 0° betragen — und wegen des Widerstandes, den der

[1]) Bezugsquelle: Tonwarenfabrik der Königl. Muldnerhütte bei Freiberg.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0106-2 DFG

in der heißen Lötstelle erzeugte Strom in dem Drahte findet, das Galvanometer eine etwas unterhalb der wirklichen liegende Temperatur anzeigen. Man kann diesen Minderbetrag, der sehr von der Temperatur der Elementdrähte abhängt, für Temperaturen von 900 bis 1200° und für Drähte von 0,2 mm Stärke zu 15 bis 35° annehmen, so daß man jener am Galvanometer abgelesenen Temperatur etwa 25° hinzuzuzählen hat, um die wahre Temperatur der heißen Lötstelle mit hinreichender Genauigkeit zu bestimmen. Ob das Verbrennungsrohr wenigstens über eine Strecke von 16 mm annähernd gleiche Temperatur hat, ist zu prüfen, indem man die Lötstelle an verschiedene Stellen des Rohres bringt [1]).

5. Ein Stahlzylinder mit komprimiertem Sauerstoff [2]) und zugehörigem Reduktionsventil oder statt dessen mit dem billigeren Feinregulierventil von Le Rossignol [3]). Falls man aus irgend welchen Gründen auf diese bequeme Einrichtung verzichten muß, stellt man den Sauerstoff aus 2 Teilen chlorsaurem Kalium und 1 Teile Braunstein her, indem man das Gemisch in einer Retorte oder einem Erlenmeyerkolben mäßig erhitzt, den entweichenden Sauerstoff aber nach dem Waschen mittels Kalilauge (zur Befreiung von Chlor) in einem Gasometer auffängt.

Der Sauerstoff wird vor seinem Eintritt in das Verbrennungsrohr durch Kalilauge, konzentrierte Schwefelsäure und ein größeres U-Rohr geleitet, dessen erster Schenkel mit Natronkalk, dessen zweiter aber mit Phosphorpentoxyd gefüllt ist.

6. Einige Hilfsmittel zum Absorbieren von Gasen.

Ausführung der Bestimmung. Zunächst wird der Apparat zusammengestellt, indem das Verbrennungsrohr im Ofen und die der Reinigung des Sauerstoffs dienenden unter 5 erwähnten Gefäße auf der einen Seite desselben ihren Platz finden; auf der anderen werden in folgender Reihe angeschlossen: eine Winklersche Schlange mit konzentrierter Schwefelsäure, ein Rohr mit Phosphorpentoxyd [4]), der Kaliapparat mit dem Schwefelsäurerohr [5]) und schließlich eine Waschflasche mit konzentrierter Schwefelsäure, um die Aufnahme von Feuchtigkeit

---

[1]) Näheres über diese Meßmethode und die möglicherweise beabsichtigte Eichung des Thermoelements in Bd. 432 der Sammlung Göschen.

[2]) Bezugsquelle: Gesellschaft für Markt- und Kühlhallen, Berlin SW., Trebbinerstr. 5.

[3]) Bezugsquelle: C. Desaga, Heidelberg.

[4]) Ein solches ist bei mäßig raschem Durchleiten des Gases entbehrlich, bei schnellem aber erforderlich.

[5]) Vgl. S. 88, Fußanm. 1. Wegen der Zeitersparnis beim Wägen ist der sehr gut absorbierende Apparat von Geißler mit daran durch Gummischlauch befestigtem Chlorcalciumrohr zu empfehlen. Letzteres kann auch halb mit Chlorcalcium, halb mit Phosphorpentoxyd, beide getrennt durch einen dünnen Wattepfropfen, gefüllt werden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0107-8 DFG

aus der Außenluft zu verhüten. (Hilfsmittel, welche bestimmt sind, etwa vorhandenes Schwefligsäureanhydrid unschädlich zu machen, z. B. ein mit kristallisierter Chromsäure gefülltes U-Rohr, sind bei normalem Schwefelgehalte des Eisens nach meinen Erfahrungen nicht erforderlich; in abnormen Fällen ist ein solches Rohr mit Chromsäure unmittelbar hinter dem Verbrennungsrohre einzuschalten.) Dann leitet man 10 Minuten lang einen lebhaften Strom von Sauerstoff durch den Apparat, bis alle Teile damit angefüllt sind, schaltet nun die mit Sauerstoff gefüllten, zu wägenden Teile aus und läßt sie kurze Zeit im Wägezimmer stehen, bis sie dessen Temperatur angenommen haben. Währenddessen wird der Ofen angeheizt und die Probe abgewogen. Die Einwage beträgt in allen Fällen 1 g, außer bei den kohlenstoffreichen Eisenchrom- und Eisenmanganlegierungen, wo sie 0,5 g ist. Das Schiffchen mit der abgewogenen Probe wird alsdann mit Hilfe des vorerwähnten Quarzstabes in die Mitte des auf 900° erhitzten Ofens gebracht, nachdem man vorher den noch langsam den Apparat durchstreichenden Gasstrom völlig abgestellt hat. Ohne Verzug werden nun die Absorptionsgefäße angeschlossen. Dem Sauerstoff wird weiter der Zutritt gestattet, und während ein lebhafter Strom den Apparat durchfließt, steigert man die Temperatur auf 1000 bis 1100°. Unter 1000° soll die Temperatur nicht liegen, weil hohe Temperatur die Verbrennung beschleunigt. Über 1100° hinauszugehen ist wenig zweckmäßig, weil Roheisenproben schmelzen könnten, ehe sie genügend entkohlt sind. Für Bestimmungen im schmiedbaren Eisen, wenn es sich um die ständige Überwachung des Betriebes und deshalb um die schleunigste Erlangung der Ergebnisse handelt, ist allerdings eine ungefähre Temperatur von 1150° erforderlich, die man aber nur wenige Minuten zu halten braucht, um dann den Ofen vollends auszuschalten, bis die Temperatur wieder auf 900° gesunken ist. Dabei ist gewöhnlich 10 bis 15 Minuten nach der Einführung des Schiffchens schon der ganze Kohlenstoff verbrannt und die Kohlensäure im Kaliapparate absorbiert. Natürlich kommt für die Schnelligkeit der Verbrennung auch die Größe der Späne in Betracht[1]).

Im allgemeinen aber ist ein weniger hastiger Betrieb zu empfehlen, wenn es mehr auf Zuverlässigkeit der Ergebnisse als auf Schnelligkeit ankommt. Hier steigert man nach dem Einbringen des Schiffchens die Temperatur von 900 auf 1050°, hält sie nun konstant und leitet den Sauerstoff behutsamer, wenn auch nicht langsam durch den Apparat. Für kohlenstoffarme Eisenarten ist alsdann die Behandlung mit Sauerstoff nach längstens 1 Stunde, für kohlenstoffreiche nach längstens $1^1/_2$ Stunden zu beenden, worauf der Kaliapparat, nachdem er 10 bis 15 Minuten im Wägezimmer gestanden hat, gewogen werden kann. Das Schiffchen wird inzwischen mit dem erwähnten Quarzhaken aus

[1]) Näheres über diese Schnellbestimmung in „Stahl und Eisen" 1909, S. 1155.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0108-4 DFG

dem Ofen geholt. Dieser steht nun für eine zweite Verbrennung bereit, zu der man ihn aber zunächst auf 800 bis 900° abkühlen läßt, um ihn nach dem Anschließen der Absorptionsgläser wieder auf 1050° zu bringen. Man beachte, daß die Apparatur bei mehreren alsbald aufeinander folgenden Bestimmungen stets mit kohlensäurefreiem Sauerstoff angefüllt bleibt. Sollten zu Beginn der Verbrennung in den hinter dem Ofen aufgestellten Gefäßen wenig Gasblasen zu bemerken sein, so wird dadurch angezeigt, daß der größte Teil des Sauerstoffs zur Oxydation des Eisens und seiner Bestandteile verbraucht wird.

Wie schon eingangs angegeben, bleibt bei der Untersuchung von hochhaltigen Eisenmangan-, Eisenchrom- und Eisensiliciumlegierungen nach diesem Verfahren die Verbrennung unvollständig, selbst wenn man ihr eine viel längere Zeitdauer gewährt. Man verbrennt sie deshalb unter Zusatz eines Katalysators. Als solcher hat sich das Kobaltoxyd sehr bewährt. Das im Handel erhältliche reinste Kobaltoxyd wird vor der Verwendung noch einmal $^1/_2$ Stunde lang bei etwa 1000° im elektrischen Ofen geglüht [1]). Davon mischt man in einer glatten Reibschale bei Eisenchrom- und Eisenmanganlegierungen 1 g mit der zuvor abgewogenen Probemenge von 0,5 g, bei Eisensiliciumlegierungen 1 bis 2 g [2]), je nach dem Siliciumgehalte, mit der Einwage von 1 g. Im übrigen ist das Verfahren gleich dem vorher beschriebenen, nur muß man hier die Verbrennung auf $1^1/_2$ bis 2 Stunden ausdehnen.

Das Verfahren liefert in kurzer Zeit sehr zuverlässige Ergebnisse und hat gegenüber dem Särnströmschen den Vorzug, daß es auch für alle hochhaltigen Eisenlegierungen zu gebrauchen ist. Deshalb ist seine Einführung empfehlenswert, wenn auch die Beschaffung des nötigen Zubehörs zunächst etwas abschreckend wirken kann. Die laufenden Kosten sind bei guter Ofenkonstruktion kaum erheblicher als bei dem alten Verfahren.

Chlorverfahren. Wesen des Verfahrens. Das Chlorverfahren hat seine Bedeutung verloren, sobald das soeben beschriebene der direkten Verbrennung im Sauerstoffstrome zur Einführung gelangt ist; denn es ist weniger einfach als die beiden vorstehenden und muß bis jetzt nur das Särnströmsche in solchen Fällen ergänzen, wo Eisenlegierungen durch kochende Schwefelsäure nicht zerlegt werden. Man

---

[1]) Größere Mengen habe ich in dem vorerwähnten Röhrenofen vorbereitet, der, an einem gewöhnlichen Brennerstativ befestigt, auch eine senkrechte Einstellung bequem zuläßt. Man steckt alsdann einen 30 cm langen Stab aus feuerfestem Ton in den Ofen, setzt eine Tammannsche Porzellanröhre von 100 mm Länge und etwa 18 mm äußerem Durchmesser (Freiberger Porzellanfabrik) darauf, die das Kobaltoxyd enthält, und senkt den Stab so weit, daß der Rohrinhalt sich in der Mitte des Ofens befindet. Mit Hilfe des Thermoelements kann man auch hier, wenn nötig, die Temperatur messen.

[2]) Betreffs der Wirksamkeit des Kobaltoxyds vergleiche mit diesen Zahlen die in „Stahl und Eisen“ 1907, S. 631 für Wismutsesquioxyd angegebenen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0109-2 DFG

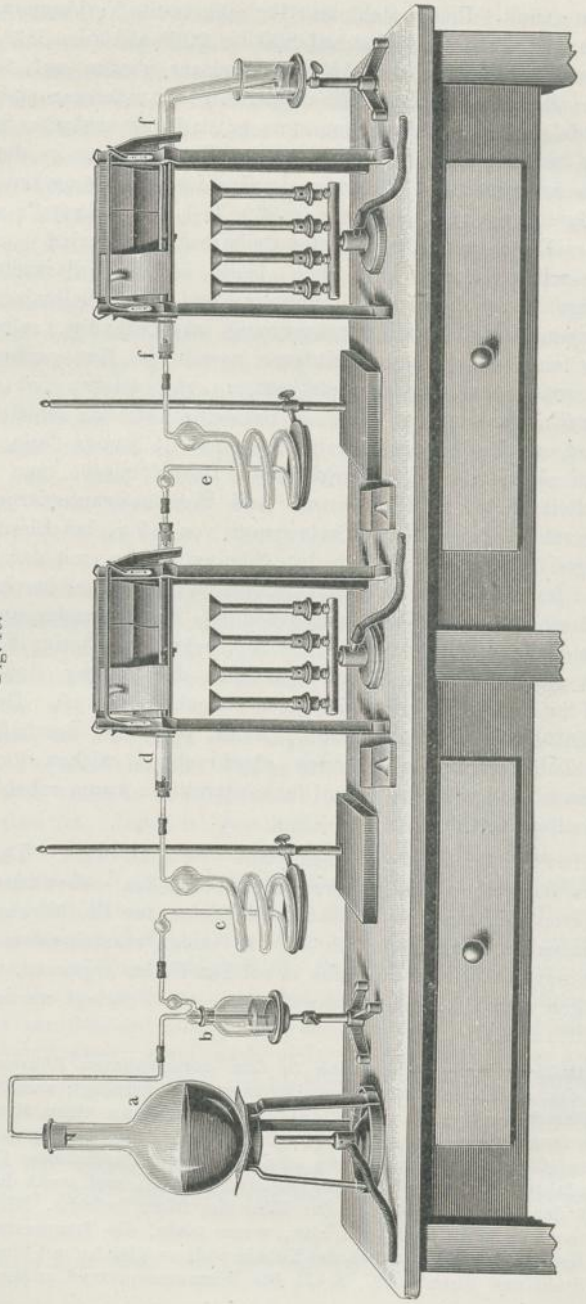


Fig. 19.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0110-3
DFG

bewirkt alsdann die Zersetzung durch Erhitzung des Metalls im trockenen Chlorstrome, wobei Eisen, Silicium, Phosphor, Schwefel und andere Bestandteile verflüchtigt werden, während der Kohlenstoff nebst kleinen Mengen nicht verflüchtigter Chloride zurückbleibt. Man sammelt den Rückstand auf einem Asbestfilter, wäscht ihn zur Entfernung der Chloride mit Wasser aus und verbrennt ihn durch Behandlung mit Chromsäure und Schwefelsäure wie bei dem auf S. 85 beschriebenen Verfahren [1]).

Das erforderliche Chlor wird entweder käuflich in Bomben bezogen oder bei dem Versuche selbst in der hierunter beschriebenen Weise dargestellt.

Die für die Verbrennung des Kohlenstoffs erforderliche Chromschwefelsäure wird bereitet, indem man 18 g Chromsäure in 60 ccm Wasser löst und diese Lösung mit 300 ccm konzentrierter Schwefelsäure mischt. Die Lösung wird in gut verstopfter Flasche an einem kühlen Orte aufbewahrt [2]).

Ausführung der Bestimmung. Der für die Zerlegung des Eisens bestimmte Apparat, welcher in Rücksicht auf das entweichende Chlor unter einem Dunstabzuge aufgestellt werden muß, ist in Fig. 19 dargestellt.

a ist ein Kolben von etwa 1,5 Liter Inhalt, zur Chlorentwickelung bestimmt. Er enthält ein verriebenes Gemisch von 190 g Braunstein mit 280 g Kochsalz; soll die Chlorentwickelung beginnen, so fügt man 350 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Raumteil konzentrierter Schwefelsäure auf 2 Raumteile Wasser) hinzu und erwärmt ganz gelinde. Die angegebenen Mengen reichen zur Zersetzung von 1 bis 2 g Eisen aus.

b ist eine Waschflasche mit Wasser.

c ist eine Winklersche Schlange (an deren Stelle auch irgend eine andere geeignete Waschflasche benutzt werden kann) mit konzentrierter Schwefelsäure.

d ist ein Glasrohr aus schwer schmelzigem Glase, ungefähr 15 mm weit, 400 mm lang, in der Mitte seiner Länge mit gut ausgeglühten und im Exsikkator aufbewahrten Holzkohlenstücken in etwa 150 mm langer Schicht gefüllt, welche durch zwei lockere Asbestpfropfen zusammengehalten wird. Das Glasrohr ruht in einer mit gebrannter

---

[1]) Nicht anwendbar ist das übrigens sehr genaue Verfahren für Untersuchung schlackenhaltigen Eisens, insbesondere Schweißeisens, weil dessen Kohlenstoffgehalt beim Glühen durch den Eisenoxydgehalt der Schlacke zum Teil verbrannt werden kann. Versuche Schneiders hierüber: Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1900, S. 258.

[2]) Da bei diesem Verfahren nur Kohlenstoff verbrannt werden soll, Eisen nicht gelöst zu werden braucht, benutzt man stärkere Schwefelsäure als bei dem zuvor beschriebenen Verfahren und kürzt die für die Verbrennung erforderliche Zeit dadurch ab.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0111-9 DFG

Magnesia ausgekleideten Rinne aus Eisenblech, welche in einem einfachen Verbrennungsofen gelagert ist, und wird durch drei bis vier Flammen des darunter befindlichen Brenners zum hellen Glühen erhitzt. Die Holzkohlen haben den Zweck, freien Sauerstoff oder Kohlensäure, welche von dem Gasstrome mitgebracht werden könnten, in Kohlenoxyd umzuwandeln und dadurch für den Kohlenstoffgehalt des zu untersuchenden Eisens unschädlich zu machen [1]).

e ist eine Winklersche Schlange mit konzentrierter Schwefelsäure, zur Aufnahme der aus den Holzkohlen noch entweichenden Feuchtigkeit bestimmt.

f ist ein Verbrennungsrohr aus schwer schmelzigem Glase, mindestens 16 mm weit, dessen Ende rechtwinkelig umgebogen ist und in ein Glas mit Schwefelsäure taucht, um das Zurücktreten von Luft zu verhindern. Das Rohr ruht in einem gleichen Verbrennungsofen wie das Rohr *d*. Die ganze Vorrichtung wird in einem gut ziehenden Dunstabzuge aufgestellt.

Die abgewogene Probe (von Chromeisen 0,5 g, von Siliciumeisen 1 g) wird in ein geglühtes Porzellanschiffchen gebracht und mit diesem in das Verbrennungsrohr geschoben [2]). Man beginnt alsdann mit der Chlorentwickelung, entzündet jedoch die Flammen unter dem Verbrennungsrohre erst, wenn das Chlor bereits längere Zeit hindurchgestrichen und alle Luft verdrängt ist. Man entzündet zunächst die dem ausgehenden Ende des Rohres am nächsten gelegene Flamme (in der Figur an der rechten Seite) und erst nach und nach, der Zersetzung folgend, die übrigen. Die Bildung und Verflüchtigung von Eisenchlorid beginnt schon in ziemlich niedriger Temperatur; erst zuletzt, wenn keine braunen Dämpfe mehr von der Probe aufsteigen [3]), erhitzt man allmählich bis zur beginnenden Rotglut, um auch die übrigen entstehenden Chloride so viel als tunlich zu verflüchtigen. Wenn keine flüchtigen Körper mehr entweichen, läßt man im Chlorstrome erkalten, zieht das Schiffchen aus dem Rohre heraus und spült, sofern eine von Chrom freie Legierung zur Untersuchung vorlag, den Inhalt in ein Becherglas mit kaltem Wasser. Enthielt die Probe dagegen Chrom, so entsteht beim

---

[1]) Versuche, bei welchen die Holzkohlen zur Vereinfachung des Verfahrens weggelassen waren, ergaben fast stets einen zu niedrigen Kohlenstoffgehalt.

[2]) Chromeisen muß in ganz flacher Schicht ausgebreitet werden, damit das an der Oberfläche entstehende, sich nicht verflüchtigende Chromchlorid das darunter befindliche Metall nicht vor der Einwirkung des Chlors schütze. Man benutze demnach ein tunlichst breites und langes Schiffchen; oder man verteile die Probe auf zwei Schiffchen, falls ein entsprechend (12 bis 15 cm) langes Schiffchen nicht zur Verfügung steht.

[3]) Um den Vorgang von Zeit zu Zeit beobachten zu können, ohne durch das entweichende Chlor geschädigt zu werden, schütze man während des Hineinblickens den Mund durch ein davor gehaltenes mit Alkohol befeuchtetes Tuch.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0112-5 DFG

Erhitzen im Chlorstrom unlösliches Chromchlorid. In diesem Falle bringt man das Schiffchen samt seinem Inhalt in ein zweites Glührohr, welches ebenso oder ähnlich wie das zuvor benutzte eingerichtet sein kann, leitet trockenes Wasserstoffgas darüber und erhitzt, wenn alle Luft ausgetrieben ist, zum dunkeln Rotglühen, wobei lösliches Chromchlorür entsteht[1]). Nachdem das Schiffchen im Wasserstoffstrom wieder erkaltet ist, spritzt man den Inhalt ebenfalls in ein Becherglas mit Wasser und rührt, ohne zu erwärmen, öfters um, bis alles Lösliche gelöst ist.

Den Rückstand bringt man auf ein aus langfaserigem, in dünne, lange Fäden gezupftem und geglühtem Asbest gefertigtes Filter. Man kann dazu ein dünnwandiges Glasrohr benutzen, welches an dem einen Ende zu einer 1 bis 2 mm im Lichten weiten Öffnung ausgezogen ist, und dessen äußerer Durchmesser und Länge so bemessen sind, daß es durch den Hals des Kolbens *b* (Fig. 17 auf S. 86) hindurchgeht und am Boden Platz findet. In das Rohr bringt man eine etwa 15 mm hohe Asbestschicht. Die Asbestfüllung muß so dicht liegen, daß Wasser, welches man versuchsweise hindurchlaufen läßt, in rasch aufeinander folgende Tropfen (zwei bis drei in der Sekunde) verteilt wird, aber nicht in einem zusammenhängenden Strahle hindurchläuft. Den Rückstand wäscht man mit kaltem Wasser aus, bis das Durchlaufende bei der Prüfung mit Silberlösung sich als chlorfrei erweist.

Zur Verbrennung der Kohle dient derselbe Apparat wie für die Kohlenstoffbestimmung nach Särnström (Fig. 17 auf S. 86), bei welchem man jedoch das Platinrohr *c* fehlen läßt, da eine Entwickelung von Kohlenwasserstoffen nicht stattfinden kann. Man bringt das zum Filtrieren benutzte Glasrohr samt seinem Inhalt in den Kolben *b*[2]) und fügt von der oben beschriebenen Chromschwefelsäure etwa 60 ccm oder jedenfalls so viel hinzu, daß die Mündung des Einlaufrohres im Kolben *b* in die Flüssigkeit eintaucht. Im übrigen verläuft das Verfahren wie das zuvor beschriebene. Anfänglich erhitzt man gelinde; nach einer Stunde bringt man die Flüssigkeit zum Sieden und erhält sie 30 Minuten darin. Während des ganzen Versuches wird ein langsamer Strom kohlensäurefreier Luft durch den Apparat geleitet, welcher die gebildete Kohlensäure dem Kaliapparate *e* zuführt. Nach

---

[1]) Da schon die Anwesenheit von Chromchlorür neben Chromchlorid auch letzteres löslich macht, ist es nicht erforderlich, daß jede Spur Chromchlorid zerstört werde.

[2]) Bisweilen wird beobachtet, daß der Kohlenstoff bei dieser Arbeitsweise nicht vollständig oxydiert ist, weil das Glasrohr auf der Flüssigkeit schwimmt und kleine Mengen von Kohlenstoff sich der innigen Berührung mit dem Säuregemische entziehen können. Man stößt deshalb zweckmäßig das Asbestfilter mit einem dünnen Drahte heraus und direkt in den Kolben hinein, wobei die im Kolbenhalse hängengebliebenen Teile durch wenig Wasser oder Schwefelsäure abgespült werden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0113-0 DFG

der angegebenen Zeit ist der Versuch beendet, und die Apparate *e* und *f* werden gewogen.

$\beta\beta$) Kolorimetrische Kohlenstoffbestimmung nach Eggertz und Spüller[1]). Wesen des Verfahrens. Löst man Eisen in heißer Salpetersäure, so geht neben dem Eisen auch die als Carbidkohle benannte Kohlenstofform in Lösung und erteilt dieser eine braune Farbe, deren Stärke in gleichem Verhältnis zu der Menge der gelösten Carbidkohle steht. Da nun das Verhältnis des Gehaltes an Carbidkohle zum Gesamtkohlenstoffgehalt in allem schmiedbaren Eisen ziemlich genau gleich ist, sofern das im glühenden Zustande gewonnene oder bearbeitete Eisen in gewöhnlicher Weise abgekühlt, d. h. weder in Wasser abgelöscht, noch ausgeglüht wurde, so verhalten sich in zwei Lösungen von gleicher Farbe nicht nur die Mengen der Carbidkohle, sondern auch die Gesamtkohlenstoffgehalte wie die Raummengen der Lösungen. Kennt man also den Kohlenstoffgehalt eines für den Vergleich bestimmten Eisens oder Stahls und löst sowohl von diesem als von der zu untersuchenden Probe gleiche Gewichtsmengen in der hierunter angegebenen Weise auf, so läßt sich durch eine einfache Rechnung der Kohlenstoffgehalt der zweiten Probe finden.

Das Verfahren ist für alle Arten schmiedbaren Eisens brauchbar, gibt fast immer gute Übereinstimmung mit dem gewichtsanalytischen Verfahren, und da es nur sehr einfacher Vorrichtungen bedarf und die Anstellung einer großen Anzahl Kohlenstoffbestimmungen nebeneinander in kurzer Zeit ermöglicht, ist es zur Überwachung des Betriebes in zahlreichen Stahl- und Flußeisenhütten in täglicher Benutzung. Nicht anwendbar ist es, wie schon erwähnt wurde, wenn die zu untersuchende Probe außergewöhnlich rasch abgekühlt oder ausgeglüht wurde; auch nicht für Untersuchung von Roheisen. Die Anwesenheit von Mangan, Kupfer, Kobalt, Nickel, Phosphor, Schwefel, Silicium beeinflußt nicht die Richtigkeit der Bestimmung.

Erforderliche Vorrichtungen. 1. Einige gewöhnliche Probierröhren, ungefähr 125 mm lang und 15 mm weit[2]).

2. Ein aus Kupfer- oder Eisenblech gefertigtes Gefäß (Fig. 20) von etwa 125 mm Höhe und einem Durchmesser, welcher der Zahl der einzusetzenden Proben entspricht. Für sechs Proben würde z. B. ein Durchmesser von 140 mm geeignet sein. Das Gefäß ist durch einen abnehmbaren Deckel geschlossen, in welchem Öffnungen zum Einlassen der Probierröhren angebracht sind; eine mittlere Öffnung dient zum Einbringen eines Thermometers nach Celsius, welches durch einen Kork festgehalten wird. Die Probierröhren stehen auf einem weit-

[1]) Chem.-Ztg. 1899, 1, 476.

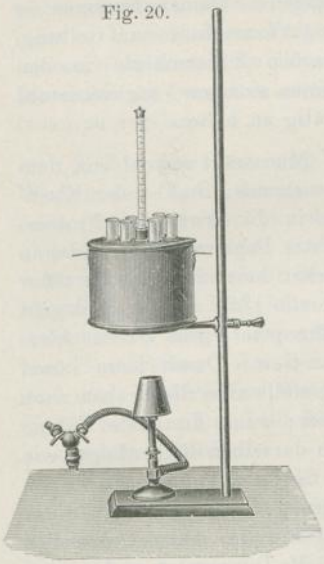
[2]) In zu engen Röhren steigt die Flüssigkeit beim Auflösen des Eisens leicht über, wodurch Verluste entstehen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0114-6 DFG

maschigen Drahtnetze, welches in etwa 15 mm Höhe über dem Boden des Gefäßes angebracht ist. Man schneidet zu diesem Zwecke aus dem Drahtgewebe eine kreisförmige Scheibe, deren Durchmesser etwas kleiner ist als der innere Durchmesser des Gefäßes, läßt aber am Umfange drei Laschen von 15 mm Länge und ungefähr gleicher Breite stehen, welche rechtwinkelig umgebogen werden und so die Füße bilden, auf welchen das Drahtnetz ruht.

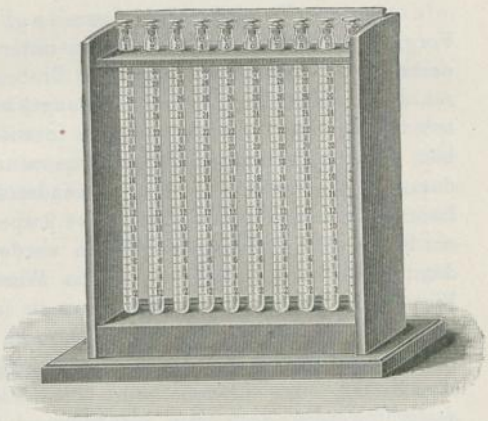
Das Gefäß wird bis zu etwa 50 mm Höhe mit Paraffin gefüllt, welches man im geschmolzenen Zustande eingießt.

Fig. 20.



3. Eine Anzahl Meßröhren mit eingeschliffenem Stöpsel, ungefähr 12 mm im Innern weit, 275 mm hoch, für 30 ccm Inhalt, welche von unten anfangend in

Fig. 21.



$^1/_{10}$ ccm geteilt sind[1]). Sie können mit Glasfuß versehen sein oder in einem Holzgestelle aufgestellt werden. Letztere Anordnung, durch Fig. 21 erläutert, ist die bequemere. Die Rückwand des Holzgestelles besteht aus einer Milchglasplatte, von welcher die Farben sich besonders deutlich abheben. Es ist notwendig, daß sowohl der innere Durchmesser als die Wandstärke aller Meßröhren genau übereinstimmen.

4. Einige Proben von Stahl oder Flußeisen, deren Kohlenstoffgehalt durch Gewichtsanalyse zuvor genau bestimmt worden ist. In folgendem sollen sie als „Vergleichsstähle“ bezeichnet werden; ihr Zweck ergibt sich aus dem über das Wesen der Kohlenstoffprobe bereits Gesagten. Da es für einen genauen Ausfall der Probe wünschenswert

[1]) Meßröhren für diesen Zweck sind in jeder größeren Handlung chemischer Geräte käuflich.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0115-2 DFG

ist, daß die Kohlenstoffgehalte des Vergleichsstahls und des zu untersuchenden Stahls oder Eisens nicht allzuweit auseinander liegen, suche man sich für Untersuchung härterer Stahlsorten (Werkzeugstahls) einen Vergleichsstahl mit ungefähr 1 v. H. Kohlenstoff, für Untersuchung mittelharten Stahls einen solchen mit 0,4 bis 0,6 v. H., für weiches Eisen eine Flußeisenprobe mit 0,15 bis 0,30 v. H. Kohlenstoff zu verschaffen. Zweckmäßig ist es, daß der Kohlenstoffgehalt des Vergleichsstahls etwas größer sei als derjenige der zu untersuchenden Probe. Im entgegengesetzten Falle kommen die beim Vergleiche der Farbentöne oder beim Ablesen der Raummengen begangenen kleinen Irrungen in dem Ergebnisse der Bestimmung in verstärktem Maße zur Geltung. Auf Werken, deren Erzeugnis keine großen Unterschiede in den Kohlenstoffgehalten aufweisen, genügt es, einen einzigen Vergleichsstahl mit entsprechendem Kohlenstoffgehalt vorrätig zu halten.

Ausführung der Bestimmung. Man wägt sowohl von dem Vergleichsstabe als von jeder der zu untersuchenden Stahl- oder Eisenproben 0,1 g ab[1]) und bringt die Proben in die erwähnten Probierröhrchen, welche man durch ein angeklebtes Papierstreifchen oder in sonst geeigneter Weise bezeichnet. Inzwischen heizt man das Paraffinbad, bis das Thermometer eine Temperatur von 135° anzeigt, und geht dann an das Auflösen. Man verwendet für jede Probe 5 ccm chlorfreier Salpetersäure von 1,18 bis 1,2 spez. Gew. Damit beim Lösen ein heftiges Aufschäumen vermieden werde, stellt man die Proben nach dem Säurezusatz zunächst in kaltes Wasser; wenn die erste heftige Einwirkung vorüber ist, nimmt man sie in derselben Reihenfolge, wie man sie eingestellt hat, heraus, wischt die Gläser mit einem Tuche ab, um alle anhaftende Feuchtigkeit zu entfernen, und stellt sie in das Paraffinbad. Die Flamme unter dem Paraffinbade kann einstweilen entfernt werden, doch trage man Sorge, daß die Temperatur nicht unter 125° sinkt. In dem Bade läßt man die Proben fünf Minuten verweilen; alsdann nimmt man sie in der ursprünglichen Reihenfolge heraus, wischt die Gläser ab und stellt sie zur Abkühlung wiederum in Wasser[2]). Die Proben sind dann für den Vergleich fertig. Man spült sie in die Meßröhren, um sie hier mit Wasser so weit zu verdünnen, bis die Farbe der zu untersuchenden Lösung mit derjenigen der Vergleichsstahllösung genau übereinstimmt, wenn man sie gegen das Licht hält. Die Menge der Lösung darf jedoch in keiner der Meßröhren weniger als 8 ccm betragen, weil sonst durch das gelöste Eisen der Farbenton etwas beeinflußt werden kann. Um Täuschungen bei der Beurteilung der Färbungen zu vermeiden, stelle man die Meßröhre, welche die Ver-

---

[1]) Bei wichtigen Untersuchungen ist es ratsam, je zwei gleiche Proben einzuwägen oder auch zwei verschiedene Vergleichsstähle zu benutzen.

[2]) In manchen Betrieben benutzt man statt des Paraffinbades ein solches von siedendem Wasser, worin die Proben $^1/_2$ Stunde verweilen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0116-8 DFG

gleichsstahllösung enthält, abwechselnd an die linke und rechte Seite der zu prüfenden Lösung[1]). Ist n die Menge der Vergleichslösung in Kubikzentimetern, c ihr Kohlenstoffgehalt in Hundertteilen, p die Menge der zu prüfenden Lösung, wenn ihre Farbe mit derjenigen der Vergleichslösung übereinstimmt, und x ihr gesuchter Kohlenstoffgehalt, so ergibt sich die Beziehung $x = \frac{c \times p}{n}$. Liegen Stahlsorten mit mindestens 0,8 v. H. Kohlenstoffgehalt vor, so kann man die Rechnung noch vereinfachen, indem man die Vergleichslösung auf so viel Kubikzentimeter verdünnt, als der Vergleichsstahl Tausendstel Kohlenstoff enthält (also z. B. bei einem Vergleichsstahl mit 0,94 v. H. Kohlenstoff auf 9,4 ccm); die Anzahl Kubikzentimeter der zweiten Lösung braucht dann nur durch 10 geteilt zu werden, um den Kohlenstoffgehalt in Hundertteilen zu ergeben.

β) Die Bestimmung des Graphits und der Temperkohle. Wesen des Verfahrens. Beide Kohlenstofformen lassen sich, wie schon früher erwähnt wurde, nicht getrennt voneinander bestimmen und hinterbleiben nebst sonstigen unlöslichen Körpern (Silicium u. a.), wenn man das Eisen mit heißen Säuren behandelt. Graphit bildet den kennzeichnenden Bestandteil des grauen Roheisens, Temperkohle entsteht nur bei lange fortgesetztem Glühen kohlenstoffreichen Eisens, insbesondere weißen Roheisens. Der beim Lösen hinterbliebene Rückstand muß dann in derselben Weise wie der Rückstand beim Chlorverfahren (S. 97) verbrannt und die hierbei entstehende Kohlensäure aufgefangen und gewogen werden.

In letzter Zeit von mir angestellte Versuche haben ergeben, daß es möglich ist, durch geeignete Behandlung den graphitischen Rückstand von allen beigemengten Stoffen zu befreien und direkt zur Wägung zu bringen[2]). Man sammelt ihn zu dem Zwecke auf einem bei 100° getrockneten, gewogenen Filter und wäscht ihn mit Kalilauge, Salzsäure und Wasser aus. Diese Bestimmungsweise ist einfacher und führt schneller zum Ziele als jene, bei welcher der Rückstand verbrannt wird.

---

[1]) Um die Vergleichung der Farben unabhängig von der Lichtverteilung im Zimmer zu machen, empfiehlt Eggertz die Anwendung einer aus Brettchen gefertigten, innen mit matter schwarzer Farbe überzogenen Kammer, in welche die Meßröhren gestellt werden. Sie ist vorn und hinten offen, ihre Höhe beträgt 80 mm, die Breite vorn 26 mm, hinten 120 mm. An der Vorderkante des oberen Brettes sind Einschnitte angebracht, in welche die Röhren hineintreten und welche während der Beobachtung durch aufgeheftetes Papier geschlossen werden. Auch Spüller beschreibt in seiner genannten Abhandlung eine ähnliche Vorrichtung. Ich habe auch ohne eine solche stets gute Ergebnisse erhalten. Über eine Vorrichtung, um die Farbentöne bei Gaslicht besser erkennbar zu machen, vgl. Stahl und Eisen 1891, S. 578 (Ukena).

[2]) Das Verfahren ist nicht neu, aber noch nicht allgemein eingeführt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0117-4 DFG

Ausführung der Bestimmung bei Verbrennung des Rückstandes. Man löst in einem Becherglase oder Erlenmeyerkolben von tiefgrauem Roheisen 1 g, von lichtgrauem Roheisen oder geglühtem Weißeisen 2 bis 3 g in Salpetersäure von 1,18 spez. Gew. auf, und zwar verwendet man für je 1 g Eisen 25 ccm Säure. Um eine zu starke Erhitzung der Flüssigkeit zu vermeiden, taucht man das Lösungsgefäß in kaltes Wasser, bis das erste heftige Aufschäumen vorüber ist, alsdann erhitzt man auf dem Sandbade 1 bis $1^1/_2$ Stunden lang, ohne jedoch die Lösung selbst in starkes Sieden zu bringen. Zur Aufnahme des Rückstandes stellt man ein Asbestfilter wie beim Chlorverfahren (S. 99) dar[1]). Vor dem Filtrieren setzt man zu der heißen Lösung wenige Kubikzentimeter Flußsäure, jedoch ohne diese an den Glaswänden hinabfließen zu lassen, damit nicht die in schleimiger Form abgeschiedene Kieselsäure das Filtrieren und Auswaschen erschwere[2]). Nach gutem Umschütteln wird die Lösung filtriert, der auf dem Filter befindliche Rückstand aber mit Wasser ausgewaschen, bis das Durchlaufende bei der Prüfung mit Rhodankalium sich als eisenfrei erweist. Alsdann verfährt man genau wie beim Chlorverfahren.

Soll der Graphit statt in Chromschwefelsäure im elektrischen Ofen durch Sauerstoffgas verbrannt werden, so ist ein Auswaschen mit Kalilauge, Salzsäure und Wasser zu empfehlen, wie bei der folgenden Ausführungsweise angegeben ist. Das Filter wird mit Hilfe eines dünnen Drahtes aus dem Glasrohr gestoßen und in ein Schiffchen gebracht. Die Verbrennung erfolgt, wie S. 93 angegeben ist, bei einer Temperatur von etwa 900°.

Ausführung der Bestimmung bei direkter Wägung des Rückstandes. Man löst 2 g Eisen in 35 bis 40 ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. auf, indem man das Eisen portionsweise in das mit der Salpetersäure beschickte und in kaltem Wasser stehende Becherglas schüttet. Dann erhitzt man eine Stunde lang auf dem Sandbade, ohne die Lösung in starkes Sieden zu bringen. Man gibt alsdann Flußsäure zu der heißen Lösung (s. oben), schüttelt gut um und filtriert durch ein inzwischen eine Stunde lang bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter[3]). Man fülle das Filter nicht bis zum Rande mit Flüssigkeit. Filter und Inhalt werden dann in nachstehender Reihenfolge ausgewaschen: zweimal mit heißem Wasser, zweimal mit heißer 5 proz. Kalilauge, zweimal mit heißem Wasser, zweimal mit heißer Salzsäure (1 : 3) und schließlich dreimal mit heißem Wasser. Nun wird das Filter

---

[1]) Vgl. die Fußnote 2 auf S. 99.

[2]) Bei Untersuchung von Siliciumeisen, welches in Salpetersäure allein überhaupt nicht löslich ist, setzt man dieser nach und nach so viel Flußsäure zu, bis die Lösung bewirkt ist.

[3]) Das Filter befindet sich beim Wägen in einem gut verschließbaren Wägegläschen, damit es aus der Luft keine Feuchtigkeit anziehe.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0118-9 DFG

behutsam aus dem Trichter genommen[1]), indem man zuerst mit Hilfe eines Spatels das Papier von den Trichterwänden loslöst, in ein Wägegläschen gebracht, wiederum eine Stunde bei 100° getrocknet und nach dem Abkühlen im Exsikkator gewogen. Der Gewichtsunterschied gegen die erste Wägung bedeutet den Graphitgehalt, in Gramm ausgedrückt.

γ) Die Bestimmung der Carbidkohle. Wesen des Verfahrens. Die Carbidkohle ist ein Bestandteil des beim Abkühlen glühenden Eisens sich bildenden Carbids, einer Eisenkohlenstoffverbindung von der Formel Fe_3C, welche durch heiße, starke Säuren entweder unter Bildung flüchtiger Kohlenwasserstoffe oder unter Auflösung des Kohlenstoffgehalts (kolorimetrische Kohlenstoffbestimmung, S. 100) zerlegt, von kalter, stark verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure aber nicht angegriffen wird. Filtriert man also das bei der Einwirkung der genannten schwachen Säuren hinterbleibende Carbid ab und behandelt es mit Chromschwefelsäure, wie bei der Gesamtkohlenstoffbestimmung, so ergibt sich aus dem Gewichte der hierbei entstehenden Kohlensäure der Gehalt an Carbidkohle[2]). Waren Graphit oder Temperkohle zugegen, so hinterbleiben auch diese beim Auflösen des Eisens, und ihr Gehalt muß von dem gefundenen Gehalt in Abzug gebracht werden.

Ausführung der Bestimmung. In einem Erlenmeyerkolben[3]), durch welchen man zum Abschließen der Luft einen schwachen Strom Wasserstoff- oder Leuchtgas streichen läßt, behandelt man 1 bis 3 g

---

[1]) Das Herausnehmen des Filters kann man umgehen, wenn man einen Goochtiegel mit Siebeinlage benutzt, die auf der oberen Seite mit einem Stück Filtrierpapier versehen ist. Das Filtrierpapier wird in folgender Weise angebracht: Man schneide das Stück Filtrierpapier etwas größer, als die Siebeinlage ist, lege diese darauf und drücke den überstehenden Papierrand, nachdem man das Papier angefeuchtet hat, gegen die freie Siebseite, so daß er fest anliegt. Dann lege man das Sieb mit der Filterschicht nach unten auf ein Reagenzglas und stülpe den Tiegel darüber, so daß das Sieb fest und dicht am Tiegel anliegt. Tiegel und Filter werden dann nach dem Trocknen zusammen gewogen. Die durch den Tiegel laufenden Flüssigkeiten sind allerdings nicht ganz ohne Einfluß auf das Tiegelmaterial, der je nach der Berührungsfläche verschieden groß ist. Bei demselben Tiegel, derselben Siebeinlage und derselben Arbeitsweise ist aber der Fehler ganz konstant. Man braucht ihn deshalb nur einmal genau zu bestimmen. Bei einem meiner so vorgerichteten Tiegel finde ich stets 0,21 Proz. zu wenig, bei einem anderen 0,13 Proz.

[2]) Nach Müller, Stahl u. Eisen 1888, S. 292; ferner Mylius, Foerster und Schöne, Zeitschr. f. anorg. Chem. 1896, S. 38. Ein anderes Verfahren, welches annähernd gleiche Ergebnisse liefert, ist von Abel in Engineering 39, 150 beschrieben. Vielfach begnügt man sich in der Praxis damit, die Carbidkohle kolorimetrisch nach S. 100 zu bestimmen, wozu natürlich Vergleichsstähle mit genau bekanntem Gehalt vorhanden sein müssen. Graphit und Temperkohle sind abzufiltrieren.

[3]) Über einen Apparat zur Bestimmung der Carbidkohle s. Stahl und Eisen 1908, S. 1068.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0119-8 DFG

des tunlichst fein zerkleinerten Eisens mit stark verdünnter Schwefelsäure (1 : 9 bis 1 : 10), ohne zu erwärmen, so lange, bis der Rückstand unter dem Glasstabe nicht mehr fühlbar ist. Es ist dafür eine Zeitdauer von mindestens zwei Tagen, mitunter fünf bis sechs Tagen erforderlich. Für je 1 g Eisen verwendet man 30 ccm jener verdünnten Säure. Nach Verlauf der angegebenen Zeit bringt man den Rückstand auf ein Asbestfilter, wie bei der Graphitbestimmung, wäscht mit Wasser aus (Prüfung mit Kaliumeisencyanid) und verbrennt den Kohlenstoff schließlich mit Chrom- und Schwefelsäure ebenfalls wie bei dem genannten Verfahren, verwendet jedoch in Rücksicht auf den Umstand, daß hier auch der reichliche Eisengehalt des Carbids oxydiert und gelöst werden muß, 80 bis 100 ccm des auf S. 97 beschriebenen Gemisches von Chrom- und Schwefelsäure. Man erhält, wie erwähnt, den Gehalt an Carbidkohle und Graphit (oder Temperkohle), falls solcher zugegen ist. Letzterer wird in besonderer Probe bestimmt, wie oben beschrieben, und in Abzug gebracht; der Rest ist der Gehalt an Carbidkohle.

δ) Die Bestimmung der Härtungskohle. Die Härtungskohle entweicht beim Behandeln des Eisens mit kalter Salzsäure oder Schwefelsäure als Kohlenwasserstoffgas. Unmittelbar würde sich ihr Gehalt bestimmen lassen, wenn man bei der Bestimmung der Carbidkohle zum Abschluß der Luft beim Lösen reines Wasserstoffgas verwendete und in dem entweichenden Gasstrome den Kohlenstoffgehalt durch Verbrennung in Kupferoxyd ermittelte; wegen der Umständlichkeit dieses Verfahrens pflegt man jedoch den Gehalt an Härtungskohle zu berechnen, indem man von dem Gesamtkohlenstoffgehalt den Gehalt an Graphit (Temperkohle) und Carbidkohle abzieht.

b) Die Bestimmung des Siliciums. Wesen des Verfahrens. Der Siliciumgehalt wird durch Behandeln der Probe mit oxydierend wirkenden Auflösungsmitteln in unlösliche Kieselsäure umgewandelt und schließlich als Kieselsäureanhydrid gewogen. Die von der abgeschiedenen Kieselsäure ablaufende Flüssigkeit kann alsdann noch zur Bestimmung anderer Körper, z. B. des Phosphors oder Mangans, benutzt werden.

α) Ausführung der Bestimmung. In gewöhnlichem Roheisen und schmiedbarem Eisen. Man löst von grauem Roheisen 2 bis 4 g, von weißem Roheisen oder schmiedbarem Eisen 4 bis 6 g in Salpetersäure von 1,18 spez. Gew. unter den auf S. 81 angegebenen Vorsichtsmaßregeln auf, spült die Lösung samt allem ungelöst Gebliebenen (Graphit, Kieselsäure) in eine Abdampfschale und dampft auf dem Sandbade zur Trockne, wobei man gegen Ende des Eindampfens durch Rühren mit einem Glasstabe das Umherspritzen des Inhalts verhindert. Soll die Lösung später zur Phosphorbestimmung benutzt werden, so rückt man die Abdampfschale, sobald der Inhalt

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0120-9 DFG

trocken geworden ist, ohne sie abkühlen zu lassen, auf eine vom Sande entblößte und zum Rotglühen erhitzte Stelle des stark geheizten Sandbades und setzt sie hier mindestens 30 Minuten lang der höheren Temratur aus[1]); will man die Schale beim Glühen durch ein Uhrglas oder dergleichen zudecken, so darf dieses erst geschehen, wenn die bei der stärkeren Erhitzung aufs neue sich bildenden Wasserdämpfe entwichen sind, weil sonst durch verdichtete und in die Schale zurückfallende Tropfen das Zerspringen der Schale verursacht werden kann. Die stärkere Erhitzung ist entbehrlich, wenn die Lösung später nicht benutzt werden soll. Man läßt alsdann abkühlen, fügt für jedes Gramm gelösten Eisens 8 ccm Salzsäure (1,19 spez. Gew.) hinzu, erwärmt längere Zeit in mäßiger Temperatur, bis alles Lösliche sich gelöst hat, dampft abermals ein, ohne jedoch den Rückstand sehr stark zu erhitzen[2]), bringt nochmals Salzsäure (5 bis 6 ccm für jedes Gramm Eisen) hinzu, erwärmt bis zur beendigten Lösung alles Löslichen, verdünnt mit etwas Wasser, filtriert durch ein nicht zu großes Filter und wäscht mit Wasser so lange aus, bis das Durchlaufende mit Rhodankalium keinen Eisengehalt mehr erkennen läßt[3]). Auf dem Filter hinterbleiben die Kieselsäure und der Graphit nebst einer kleinen Menge ungelöst gebliebenen Eisens und Mangans. Man bringt das Filter mit seinem Inhalt, ohne zu trocknen, in einen geräumigen Platintiegel, glüht, bis die Kohle ganz oder doch zum größten Teil verschwunden ist, fügt zu dem Rückstand die ungefähr sechsfache Menge Natriumkaliumcarbonats, welchem man, sofern noch unverbrannte Kohle anwesend sein sollte, etwas Salpeter beimischt, schließt durch Schmelzen auf[4]), scheidet durch Eindampfen der in Wasser aufgeweichten Schmelze mit Salzsäure die Kieselsäure in

---

[1]) Ohne diese Erhitzung des Rückstandes würde die Phosphorbestimmung zu niedrig ausfallen. Nach L. Schneider wird durch die Erhitzung der Phosphor erst vollständig zu Phosphorsäure statt zu phosphoriger Säure oxydiert (Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenw. 1886, S. 765; Stahl und Eisen 1897, S. 769).

[2]) Das abermalige Eindampfen hat den Zweck, das spätere Filtrieren zu erleichtern. Unterläßt man das Eindampfen mit Salzsäure, so verstopft die in schleimiger Form abgeschiedene Kieselsäure oft dermaßen das Filter, daß das Filtrieren und Auswaschen mehrere Tage in Anspruch nehmen kann.

[3]) Soll die von dem ungelösten Rückstande ablaufende Lösung zur Phosphorbestimmung benutzt werden, so ist es ratsam, sie vor dem Filtrieren in einen Meßkolben von 100 oder 200 ccm Inhalt zu bringen, bis zur Marke zu verdünnen, durch Schütteln zu mischen, dann durch ein trockenes Filter zu filtrieren und mit einer Pipette eine entsprechende Menge der filtrierten Lösung herauszunehmen, bevor das Auswaschen beginnt. Man kürzt dadurch das für die Phosphorbestimmung ohnehin erforderliche Finengen der Lösung wesentlich ab. Wieviel der Lösung für die Phosphorbestimmung zu benutzen ist, ergibt sich aus der unter d) gegebenen Beschreibung des Verfahrens für die Bestimmung des Phosphors.

[4]) Auch wenn der Rückstand ganz weiß gewesen sein sollte, ist er doch selten vollständig rein. Das Aufschließen ist deshalb für genaue Bestimmungen unentbehrlich.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0121-5 DFG

bekannter Weise (vgl. S. 52) ab, filtriert, wäscht mit Wasser rein aus, glüht und wägt.

100 Teile Kieselsäureanhydrid enthalten 47,07 Teile Silicium.

β) Einfacher und ebenso genau ist die Ausführung, wie sie Rubricius empfiehlt[1]). Man löst 2 g Roheisen oder schmiedbares Eisen in 50 bis 60 ccm warmer Schwefelsäure 1 : 3 und oxydiert, wenn die Lösung beendet ist, mit 10 ccm Salpetersäure von 1,4 spez. Gew., wobei die Salpetersäure in kleinen Portionen in die heiße Lösung gegossen wird[2]). Dann wird eingedampft, bis dicke, weiße Schwefelsäuredämpfe entweichen, mit 150 ccm Wasser verdünnt und nach Zusatz von 10 ccm Salzsäure erwärmt, bis alles Lösliche in Lösung gegangen ist. Man filtriert, womöglich unter Zuhilfenahme einer Saugvorrichtung, wäscht vier- bis fünfmal mit salzsäurehaltigem Wasser (1 Teil verdünnter Salzsäure und 3 Teile Wasser) und zuletzt zweimal mit reinem Wasser aus, bringt das noch feuchte Filter, mit der Spitze nach oben, in einen Platintiegel, glüht und wägt die Kieselsäure. — Bei Untersuchung graphithaltigen Roheisens ist es rätlich, nach der ersten Wägung den Inhalt des Tiegels mit einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure anzufeuchten, wenige Kubikzentimeter Flußsäure hinzuzufügen und unter einem guten Abzuge die Säuren abzurauchen. Es verflüchtigt sich hierbei die Kieselsäure als Fluorsilicium, und im Tiegel bleiben die Sulfate etwa vorhandener anderer Metalle zurück. Die Sulfate führt man durch stärkeres Glühen über der Flamme in Oxyde über, wägt nach dem Erkalten Tiegel samt Rückstand und findet aus dem Unterschiede beider Wägungen den Betrag an reiner Kieselsäure.

Das Silicium wird daraus nach den unter α) gegebenen Zahlen berechnet.

In Siliciumeisen, Chromeisen. Diese Legierungen sind durch Salpetersäure gewöhnlich nicht zersetzbar. Über das Auflösen von Siliciumeisen ist auf S. 81 das Erforderliche gesagt. Benutzt man Salzsäure und Brom zum Auflösen, so muß man die Lösung zur Trockne dampfen, den Rückstand mit Salzsäure und Wasser lösen, die Lösung filtrieren und den auf dem Filter bleibenden Rückstand durch Schmelzen aufschließen, wie bei dem oben beschriebenen Verfahren; sehr siliciumreiche Sorten werden jedoch häufig durch Salzsäure und Brom kaum angegriffen, und es ist deshalb bequemer, sie in feingepulvertem Zustande

---

[1]) Es seien hier die Ergebnisse einiger Bestimmungen im Vergleich zu denen mitgeteilt, die nach dem Verfahren α) erhalten worden sind. Die letzteren sind in Klammern eingeschlossen. Graueisen: 2,88 v. H. Si ohne Abrauchen mit Flußsäure, 2,78 v. H. Si mit Abrauchen von Flußsäure (2,77 v. H. Si). Schmiedbares Eisen: 0,45 v. H. Si (0,45); 0,43 v. H. Si (0,43); 0,27 v. H. Si (0,29).

[2]) Statt dessen wird sehr häufig sogleich in einem Gemisch von Schwefel- und Salpetersäure gelöst.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0122-0 DFG

von vornherein durch Schmelzen mit Natriumkaliumcarbonat im Platintiegel oder mit einem Gemisch von Alkalicarbonat und Natriumsuperoxyd (das allerdings frei von Kieselsäure sein muß) oder mit einem Gemisch von Ätznatron und Natriumsuperoxyd im Nickeltiegel aufzuschließen.

Chromeisen kann durch Schmelzen mit Natriumsuperoxyd im Nickeltiegel löslich gemacht werden; ist jedoch das Natriumsuperoxyd selbst nicht rein von Kieselsäure, so benutzt man zum Aufschließen ein Gemisch von Natriumkaliumcarbonat und Magnesia (auf 1 Teil der Legierung 5 Teile Natriumkaliumcarbonat und 8 Teile Magnesia), mit welchem die feingepulverte Legierung zwei Stunden lang in einem Platintiegel bei höchster über einem Bunsenbrenner erreichbarer Temperatur geglüht wird. Es tritt dabei nur Sinterung, nicht eigentliche Schmelzung ein.

Die nach bewirkter Zersetzung erhaltenen Lösungen werden gleichfalls zur Trockne verdampft, der Rückstand mit Salzsäure behandelt, das Lösliche in Wasser gelöst und die Kieselsäure abfiltriert.

c) Die Bestimmung des Mangans. Man bestimmt das Mangan maßanalytisch oder kolorimetrisch. Eine gewichtsanalytische Bestimmung würde nur für die etwaige Prüfung der Richtigkeit einer maßanalytischen Bestimmung in Frage kommen können.

α) Die maßanalytische Manganbestimmung. Nachstehend sind vier Verfahren beschrieben, von denen die ersten drei ungefähr die gleiche Zeit (zwei bis drei Stunden) für ihre Durchführung beanspruchen, während das vierte in viel kürzerer Zeit erledigt ist. Zur Erlangung eines Vergleiches kann es mitunter zweckmäßig sein, zwei davon anzuwenden. Welche davon sich für bestimmte Fälle am besten eignen, ist bei der Beschreibung angegeben.

Als Maßflüssigkeit dient in allen Fällen dieselbe Chamäleonlösung, welche auch für die Bestimmung des Eisens, Mangans, Chroms, Phosphors, Calciums in Erzen Verwendung findet (vgl. S. 26). Wie man ihren Titer auf Mangan bei dessen Bestimmung im Eisen findet, ist bei der Beschreibung mitgeteilt.

Chloratverfahren (nach Hampe und Ukena). Wesen des Verfahrens. Durch Zusatz von Kaliumchlorat zu der salpetersauren, stark eingeengten Lösung wird das Mangan als Hyperoxyd gefällt:

$$Mn(NO_3)_2 + 2\,KClO_3 = MnO_2 + 2\,KNO_3 + 2\,ClO_2.$$

Nach dem Abfiltrieren der manganfreien Eisenlösung wird der Niederschlag mit einer abgemessenen Menge Eisenvitriollösung, der man eine entsprechende Menge Schwefelsäure beigefügt hat, behandelt,

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0123-6 DFG

wobei das Mangan als Sulfat sich löst, während Eisenoxydul zu Eisenoxyd oxydiert wird:

$$MnO_2 + 2\,FeSO_4 + 2\,H_2SO_4 = MnSO_4 + Fe_2(SO_4)_3 + 2\,H_2O.$$

Aus der Menge dieses höher oxydierten Eisens findet man den Mangangehalt. Die Gleichung ergibt, daß man den Titer der Chamäleonlösung auf Eisen mit 0,492 zu multiplizieren hat, um den Titer auf Mangan nach diesem Verfahren zu finden (vgl. S. 37).

Die Eisenvitriollösung wird durch Auflösen von 50 g kristallisierten Eisenvitriols in einem Gemisch von 750 ccm Wasser und 250 ccm konzentrierter Schwefelsäure bereitet [1]).

Das Verfahren eignet sich gut zur Untersuchung von Eisenmanganen, Spiegeleisen und allen Eisensorten mit niedrigem Siliciumgehalt. Ein hoher Siliciumgehalt kann das erforderliche Filtrieren erheblich verzögern, auch die Richtigkeit des Ergebnisses schmälern, weil mit dem Siliciumgehalt leicht ein Teil des Mangangehaltes ungelöst bleibt, der Zusatz von Flußsäure bei diesem Verfahren aber nicht tunlich ist. Nicht empfehlenswert ist das Verfahren auch für die Untersuchung graphithaltigen Eisens. Für die Manganbestimmung im Flußeisen mit weniger als 1 v. H. Mangan ist die unten beschriebene Smithsche und die kolorimetrische Manganbestimmung bequemer.

Ausführung der Bestimmung. Man löst in einem etwa 500 ccm fassenden konischen Kochbecher von Eisenmanganen 0,3 bis 0,5 g, von Spiegeleisen 1 g, von manganärmerem Eisen 2 bis 3 g in 70 ccm Salpetersäure von 1,18 spez. Gew. auf. Man erwärmt allmählich zum Sieden und fährt damit fort, bis die roten Untersalpetersäuredämpfe vollständig verschwunden sind [2]). In den Hals des Kolbens hängt man einen Trichter, um Verluste beim Sieden der Flüssigkeit zu vermeiden. Nunmehr bringt man, ohne das Sieden zu unterbrechen, 12 g Kaliumchlorat zu der Flüssigkeit im Kolben und setzt das Sieden fort, um die Flüssigkeit einzuengen. Manganhyperoxyd wird als schwarzer Niederschlag ausgeschieden, während gelbgrüne Dämpfe entweichen. Den eingehängten Trichter kann man, damit das Einengen nicht allzu sehr verzögert werde, entfernen, wenn der Niederschlag sich gebildet hat, doch trage man Sorge, daß nicht bei zu heftigem Sieden Teile des Niederschlages durch Stoßen der Flüssigkeit herausgeschleudert werden. Das Einengen wird fortgesetzt, bis die Flüssigkeit etwas mehr als zur

---

[1]) Statt der Eisenvitriollösung läßt sich auch Oxalsäurelösung, dargestellt durch Auflösen von 8 g Oxalsäure in einem Gemisch von 800 ccm Wasser mit 200 ccm Schwefelsäure, benutzen. Der Titer der Chamäleonlösung ist hierbei der gleiche wie bei Benutzung von Eisenvitriol.

[2]) Am sichersten läßt sich erkennen, ob noch Untersalpetersäuredämpfe entweichen, wenn man ein Blatt weißen Papiers hinter den Kolben hält und nun hindurchsieht.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0124-2 DFG

Hälfte weggedampft ist; in dem Kochbecher sollen noch 20 bis 25 ccm Säure enthalten sein[1]). Man läßt etwas abkühlen[2]), verdünnt mit kaltem Wasser auf ungefähr 200 ccm und bringt den Niederschlag auf ein Doppelfilter von 8 cm Durchmesser (im entfalteten Zustande) aus rasch filtrierendem Papier[3]). Um die Gewißheit zu erlangen, daß die Fällung des Mangans vollständig gewesen sei, erhitzt man etwa 10 ccm der zuerst durchlaufenden Flüssigkeit, nachdem man sie mit etwas Salpetersäure versetzt hat, in einem Probierröhrchen zum Sieden, fügt eine kleine Messerspitze Bleisuperoxyd hinzu, kocht nochmals etwa eine Minute lang und läßt absitzen[4]). Die geringste Menge Mangan verrät sich durch Rotfärbung der über dem Bleisuperoxyd stehenden Lösung. Man wäscht nun, nachdem man sich in dieser Weise von der Vollständigkeit der Fällung überzeugt hat, den erhaltenen Manganniederschlag mit kaltem oder warmem Wasser aus, dem man auf ein halbes Liter 20 bis 30 ccm verdünnte Schwefelsäure zugesetzt hatte[5]), bis das Durchlaufende durch Jodkalium-Stärkelösung nicht mehr blau gefärbt wird. Heftiges Spritzen mit der Spritzflasche muß vermieden werden, da der feine Niederschlag sonst leicht trübe durch das Filter geht. An den Wänden des Kolbens haftende Teile des Niederschlages beläßt man an Ort und Stelle, wobei man nur Sorge trägt, den Kolben gut auszuspülen. Nach beendigtem Auswaschen bringt man das Filter samt dem Niederschlag in den Fällungskolben zurück, fügt mit einer Pipette 50 bis 75 ccm der Eisenvitriollösung hinzu, je nachdem der Niederschlag kleiner oder größer ist, verdünnt mit ungefähr 100 ccm Wasser und schüttelt um, bis der Niederschlag sich gelöst hat[6]). Sollte auch nach längerem Schütteln noch ein Rückstand bleiben, so ist dieses ein Zeichen, daß es an Eisenvitriollösung fehlt, und man mißt alsdann nochmals

---

[1]) Sobald die Säure so konzentriert geworden ist, daß ihr spezifisches Gewicht 1,4 beträgt, ist die Fällung in einigen Minuten beendet.

[2]) Man läßt nicht vollständig erkalten, weil sich dabei schwer lösliche Salze abscheiden (Kaliumperchlorat). Nimmt man statt des Kaliumsalzes das Natriumchlorat zur Oxydation, so ist der Niederschlag später leichter auszuwaschen. Auch ganz gelindes Erwärmen bis etwa 30° C vor dem Filtrieren verkürzt die Zeit des Auswaschens.

[3]) Da bisweilen das Abfiltrieren und Auswaschen des Niederschlages infolge der Ausscheidung von gallertartiger Kieselsäure mühevoll und langwierig ist, ist es rätlicher, dem kalten Becherinhalt kurz vor dem Filtrieren etwas Flußsäure zuzufügen und gut umzuschütteln. Eine Einwirkung auf den Niederschlag findet nicht statt.

[4]) Besser noch ist folgender Nachweis: Man setzt zu einigen Kubikzentimetern der durchfiltrierten Lösung einen Tropfen Silbernitratlösung und eine Löffelspitze voll festes Ammoniumpersulfat und kocht dann auf. Viel Mangan erzeugt einen braunen Niederschlag, wenig Mangan eine deutliche Rötung der Flüssigkeit.

[5]) Ohne diesen Zusatz kommt es öfter vor, daß der Niederschlag beim Auswaschen trübe durchs Filter geht.

[6]) Benutzt man Oxalsäure statt Eisenvitriol, so ist Erwärmen der Flüssigkeit erforderlich.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0125-8 DFG

10 bis 15 ccm davon hinzu. Ist die Lösung beendet, so wird mit Chamäleonlösung titriert, wobei man darauf achten muß, daß die niederfallenden Tropfen nicht unmittelbar das Filterpapier treffen. Eine ganz gleiche Menge der Eisenvitriollösung, als man zur Auflösung des Manganniederschlages verwendete, mißt man in ein Becherglas oder einen Kolben, worauf man mit Wasser verdünnt und ebenfalls titriert. Der Unterschied in der Anzahl der verbrauchten Kubikzentimeter mal dem Titer der Chamäleonlösung auf Mangan ergibt den Mangangehalt.

Persulfatverfahren nach v. Knorre. Wesen des Verfahrens. Vgl. hierüber das auf S. 37 Gesagte.

Die erforderliche Persulfatlösung wird durch Auflösen von 60 g Ammoniumpersulfats in 1 Liter Wasser bereitet.

Das Verfahren eignet sich besonders gut für die Untersuchung von Eisenmanganen und Spiegeleisen und hat hierbei vor dem Chloratverfahren den Vorteil voraus, daß die lästige Chlorentwickelung wegfällt, man nicht einmal nötig hat, den Niederschlag abzufiltrieren, und infolgedessen auch die Zeitdauer für die Durchführung kürzer ist. Auch für die Manganbestimmung im Flußeisen und grauen Roheisen ist es brauchbar, wenn der Mangangehalt nicht gar zu niedrig (unter 0,20 v. H.) ist. Allerdings ist es hierfür weniger einfach und schnell als das später beschriebene Verfahren von Procter Smith. Unbrauchbar ist es für stark phosphorhaltiges Weißeisen.

Ausführung der Bestimmung. Man löst von Eisenmanganen 0,3 bis 0,5 g in 10 ccm Salpetersäure von 1,18 spez. Gew., von Spiegeleisen und Weißstrahl 1 g in 15 ccm Salpetersäure[1]), von schmiedbarem Eisen und grauem Roheisen[2]) 3 g in 66 ccm Salpetersäure auf. Zum Auflösen von Eisenmangan, Spiegeleisen oder Weißstrahl benutzt man zweckmäßigerweise ein kleines Becherglas, weil der Boden eines größeren Gefäßes durch die geringe Menge Flüssigkeit nur ungenügend bedeckt werden und deshalb leicht zerspringen würde. Man kühlt bei eintretender starker Erhitzung das Becherglas in Wasser, und nach beendigtem Auflösen spült man den Inhalt des Glases in einen Erlenmeyerkolben von etwa 600 ccm Inhalt. Schmiedbares Eisen dagegen kann man ohne weiteres in diesem Kolben lösen. Bei der Untersuchung der Eisenmangane und des Spiegeleisens setzt man nunmehr 1,7 g Eisenammoniakalaun hinzu, stumpft den Überschuß der Säure mit Ammoniak ab und

---

[1]) Die zu erwartende Manganmenge soll etwa 0,2 g betragen.

[2]) Der beim Auflösen hinterbleibende Graphit muß abfiltriert werden. Da er stets manganhaltig ist, muß man ihn für genaue Bestimmungen im Platintiegel verbrennen, den Glührückstand mit wenig konzentrierter H_2SO_4 und wenigen Kubikzentimetern HFl befeuchten und durch Erhitzen die Kieselsäure verjagen. Sobald dicke weiße Schwefelsäuredämpfe entweichen, unterbricht man das Erhitzen und vereinigt die schwefelsaure Lösung mit der Hauptlösung (vgl. S. 108).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0126-3 DFG

verfährt dann weiter, wie auf S. 39 angegeben ist. Bei der Untersuchung des schmiedbaren Eisens und des Roheisens ist kein Zusatz von Eisenalaun erforderlich; man stumpft vielmehr den Überschuß der Säure mit Ammoniak ab, gibt sofort 20 bis 25 ccm verdünnte Schwefelsäure 1 : 5 hinzu und kocht, bis nach $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde das Ammoniumpersulfat zersetzt ist. Man beachte das Gesamtvolumen der Flüssigkeit, die Herstellung der schwach sauren Eisenvitriollösung nach dem auf S. 39 Gesagten und das, was über eine etwas andere Ausführung auf S. 39 in der Klammer steht.

Volhard-Wolffs Verfahren. Wesen des Verfahrens. Das Verfahren gleicht in seinen Haupteigentümlichkeiten dem auf S. 31 und 32 beschriebenen Verfahren für die Manganbestimmung in Erzen. Auch der Titer der benutzten Chamäleonlösung ist der nämliche wie in jenem Falle. Es eignet sich gut für die Untersuchung aller Eisensorten, auch der Eisenmangane.

Ausführung der Bestimmung. Soll in dem zu untersuchenden Eisen auch der Siliciumgehalt bestimmt werden, so lassen sich beide Bestimmungen in derselben Probe ausführen. Man scheidet die Kieselsäure nach S. 106 ab und benutzt die ablaufende Lösung für die Manganbestimmung, sei es geteilt oder im ganzen, je nachdem man viel oder wenig Mangan vermutet. Besonders bei der Untersuchung von Graueisen ist dieses Verfahren empfehlenswert.

Will man dagegen nur den Mangangehalt bestimmen, so löst man in einem Halbliterkolben mit Marke von Eisenmangan 0,5 bis 1 g in 10 bis 20 ccm Salzsäure von 1,124 spez. Gew., von Spiegeleisen, weißem Roheisen 2 bis 3 g in 25 bis 35 ccm Salzsäure, von sonstigem Eisen je nach dem Mangangehalt 3 bis 5 g[1]) in 30 bis 45 ccm Salzsäure unter Erhitzen bis zum Sieden auf, ohne jedoch allzu sehr einzukochen[2]),

[1]) Liebt man keine großen Einwagen, so wägt man die Hälfte von der angegebenen Menge ein und mißt von der bis zur Marke verdünnten Lösung entsprechend mehr für die Titration ab. — Man wendet auch oft bei sehr niedrigem Mangangehalt eine Chamäleonlösung an, die um das Drei- oder Vierfache verdünnter ist als unsere auf S. 26 erwähnte.

[2]) Siliciumeisen löst man, wie auf S. 81 beschrieben ist, durch Zusatz von Flußsäure zur Salzsäure. Ein geringer Zusatz von Flußsäure nach dem Lösen und dann abermaliges Kochen ist überhaupt empfehlenswert, wenn ein einigermaßen erheblicher Rückstand bleibt, weil dieser häufig neben Silicium auch Mangan enthält. Im grauen Roheisen ist der Rückstand fast stets noch manganhaltig. Für genaue Bestimmungen empfiehlt es sich hier, im Becherglase zu lösen, den Rückstand abzufiltrieren, auszuwaschen und dann im Platintiegel Filter und Graphit zu verbrennen. Darauf gibt man zu dem im Tiegel verbliebenen Glührückstande wenige Tropfen konzentrierter H_2SO_4 und einige Kubikzentimeter HFl (vgl. S. 108), um die Kieselsäure zu entfernen. Wenn Schwefelsäuredämpfe entweichen, hört man mit dem Erhitzen auf und vereinigt diese schwefelsaure Lösung mit der Hauptlösung, die man inzwischen mit Kaliumchlorat versetzt hatte.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0127-9 DFG

läßt etwas abkühlen, verdünnt mit ungefähr 200 ccm Wasser, fügt der Lösung von 0,5 g Eisenmangan 0,5 g Kaliumchlorat, der Lösung von 2 g Eisen 1 g, von 3 g Eisen 1,5 g, von 5 g Eisen 2,5 g Kaliumchlorat hinzu, kocht bis zum Verschwinden des Chlorgeruches, prüft einen herausgenommenen Tropfen der Lösung auf einem Porzellandeckel mit Kaliumeisencyanid, ob alles Eisenchlorür oxydiert ist, verdünnt, wenn dieses der Fall und die Lösung bis auf Zimmertemperatur abgekühlt ist, bis zur Marke und schüttelt den Kolben zur Erzielung gleichmäßiger Mischung gut um. War das Eisen frei von Graphit, so entnimmt man nunmehr mit der Pipette 100 ccm der Lösung und verfährt wie bei Erzuntersuchungen; enthielt das Eisen jedoch Graphit, so muß dieser entfernt werden, weil er anderenfalls beim Titrieren nicht ohne Einfluß auf die zu benutzende Chamäleonlösung bleiben würde. Man filtriert in diesem Falle die Lösung durch ein geräumiges trockenes Filter und entnimmt nun erst mit der Pipette die betreffende Probe.

Bei der Untersuchung eisenarmer Eisenmangane oder auch von Spiegeleisen kann der Fall eintreten, daß der gebildete Niederschlag von Eisenhydroxyd sich nicht gut absetzt, obwohl schon das ganze Eisen ausgefallen und die Lösung nicht mehr sauer ist. Es läßt sich das zwar noch sehr leicht erreichen, wenn man mehr Zinkoxyd hinzufügt; ich rate jedoch nicht dazu unter Hinweis auf die Fußanmerkung auf S. 32 und das bei der Untersuchung der Erze über den Zinkoxydzusatz Gesagte. Man überzeuge sich vielmehr, wenn man den Zeitpunkt für gekommen erachtet, durch Prüfen eines Tropfens mit Lackmuspapier, ob die Lösung noch sauer reagiert, und setze, wenn das nicht der Fall ist, Chamäleonlösung zu. Sind nur einigermaßen erhebliche Mengen von Mangansuperoxydhydrat zu erwarten, so reißen sie sicher die in der Lösung suspendierten Eisenhydroxydteilchen mit nieder.

Schnellbestimmung von Procter Smith. Wesen des Verfahrens. Das Mangan wird in salpetersaurer Lösung durch Ammoniumpersulfat bei Gegenwart eines Silbersalzes[1]) zu Übermangansäure oxydiert und diese dann mit arseniger Säure wieder reduziert. Die den Vorgang der Oxydation und Reduktion ausdrückenden Gleichungen lauten:

$$1.\quad 2\,Mn(NO_3)_2 + 5\,(NH_4)_2S_2O_8 + 8\,H_2O = 2\,HMnO_4 + 10\,(NH_4)HSO_4 + 4\,HNO_3.$$

$$2.\quad 4\,HMnO_4 + 10\,As(OH)_3 + 8\,HNO_3 = 10\,H_3AsO_4 + 4\,Mn(NO_3)_2 + 6\,H_2O.$$

[1]) Das Silber wirkt hier lediglich als Sauerstoffüberträger, indem sich intermediär Silberperoxyd bildet. Vgl. hierüber R. Kempf, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 1905, S. 3963.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0128-5 DFG

Die Titerstellung der arsenigen Säure bewirkt man mit einem Eisen, dessen Mangangehalt durch eins der vorhergehenden Verfahren auf das genaueste bestimmt worden ist. Für die Untersuchung des Stahles und weißen Roheisens wählt man dazu ein Eisen von einer dieser beiden Arten aus, für die Untersuchung des grauen Roheisens ein Eisen dieser Art mit etwa 1 bis 1,5 v. H. Mangan.

Bei gleichen Einwagen mehrerer Proben stehen die Prozentgehalte in demselben Verhältnis wie die verbrauchten Mengen der Maßflüssigkeit.

Die Bestimmung im grauen Roheisen ist nicht so genau wie die im graphitfreien Eisen, weil stets kleine Mengen von Mangan nicht mit in Lösung gehen. Die mit dem Graphit und einem Teile der Kieselsäure zurückbleibenden Manganmengen sind aber selten so verschieden, daß dadurch erhebliche Fehler entstehen. In dem für die Titerstellung zu benutzenden Graueisen muß allerdings bei der Ermittelung des Mangans nach einem anderen Verfahren auf jenen Umstand Rücksicht genommen und versucht werden, das nicht gelöste Mangan zu gewinnen, wie es bei den einzelnen Verfahren genau angegeben ist.

Man wägt von schmiedbarem Eisen oder Roheisen 0,2 g ein und löst in einem Kochbecher in 15 ccm Schwefelsäure (1 Teil konzentrierte Säure und 2 Teile Wasser), der man 3 ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. zugefügt hatte, unter Erwärmen auf. Bei der Untersuchung von grauem Eisen wird nun zunächst der Graphit abfiltriert und mehrere Male ausgewaschen. Zur Herbeiführung der Oxydation gibt man zu der schwefelsauren Lösung 10 ccm Silbernitratlösung (5 g in 1 Liter Wasser[1]), darauf 15 ccm von der auf S. 112 erwähnten Ammoniumpersulfatlösung (60 g in 1 Liter Leitungswasser) und erhitzt so lange, bis die Gasentwickelung in der Lösung erheblich nachgelassen hat, das Persulfat also bis auf kleine Mengen zersetzt ist, was gewöhnlich beim Erwärmen über dem Bunsenbrenner in einer Minute zu erreichen ist. Die Beachtung dieser Vorschrift ist wichtig, da bei nicht genügender Zerstörung des Persulfats der Mangangehalt leicht zu hoch gefunden wird, indem während des Titrierens mit arseniger Säure eine teilweise Wiederoxydation des schon reduzierten Manganoxydulsalzes oder eine geringe direkte Einwirkung des Persulfats auf die arsenige Säure eintritt. Sollte bei der Oxydation der mangansalzhaltigen Lösung keine Rotfärbung eintreten, so ist die Lösung nicht verdünnt genug; man braucht dann nur etwa 20 ccm Wasser und eine weitere Menge Ammoniumpersulfat hinzuzusetzen und nochmals zu erhitzen. Benutzt man nicht die Lösung des Persulfats, sondern das feste Salz zur Oxydation, so ist die schwefelsaure Lösung vor dem Kochen ebenfalls mit 20 bis 25 ccm Wasser zu verdünnen.

---

[1]) Bei Mangangehalten bis zu 0,7 v. H. etwa kommt man auch mit einer noch verdünnteren Lösung aus.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0129-3 DFG

Die nunmehr das Mangan in Form von Übermangansäure enthaltende Lösung wird gut gekühlt, mit 50 ccm Wasser verdünnt und mit einer Lösung von arseniger Säure titriert. Diese Lösung bereitet man sich, indem man 0,4 g fein gepulvertes Arsenigsäureanhydrid und 1,5 g Natriumbicarbonat unter Erwärmen in Wasser auflöst und dann mit Wasser auf 1 Liter verdünnt [1]).

Der Augenblick, wo die Titration zu beendigen ist, ist anfänglich nicht ganz leicht zu erkennen, da infolge des gleichzeitigen Vorhandenseins einer grünen Farbe keine reine Rotfärbung besteht. Man muß demnach titrieren, bis die Lösung rein grün erscheint; jedenfalls müssen Vergleichs- und Untersuchungsprobe den gleichen Farbenton zeigen. Das Arbeiten wird erleichtert, wenn man unter den Kochbecher ein Stück weißes Papier legt, oder wenn man durch die Lösung gegen das Licht sieht.

Das Untersuchungsverfahren gehört wegen seiner genauen und schnell zu erlangenden Ergebnisse zu den besten, die wir haben. Ganz besonders geschaffen für die Manganbestimmung im Stahl und Roheisen, ist es auch zur ungefähren Gehaltsermittelung des Spiegeleisens und Eisenmangans zu gebrauchen, sofern es hierbei weniger auf große Genauigkeit der Ergebnisse, als auf schnelle Durchführbarkeit ankommt. Man muß indessen hierbei erheblich weniger Substanz zur Einwage bringen, etwa $^1/_{10}$ der vorher angegebenen Menge. Bemerkt man trotzdem bei der Oxydation eine Trübung infolge der Bildung von Mangansuperoxydhydrat, so war die Einwage noch zu groß.

Zu erwähnen bleibt noch, daß man die fertig titrierte Lösung zur Kontrolle ein zweites Mal titrieren kann, nachdem man sie durch Zusatz von etwa 1 g festem Ammoniumpersulfat, Erhitzen und Abkühlen entsprechend vorbereitet hat [2]).

---

[1]) Cl. Winkler hat angegeben (Praktische Übungen in der Maßanalyse, 4. Aufl., Leipzig 1910), daß die Lösung der arsenigen Säure völlig haltbar ist, sofern die benutzte arsenige Säure frei ist von Schwefelarsen, und empfohlen, das in Gestalt von Arsenglas im Handel vorkommende, tadellos reine Arsenigsäureanhydrid zur Bereitung der Lösung zu benutzen.

[2]) Gegenüber der von Rubricius in Stahl und Eisen 1905, S. 890 empfohlenen und in der 8. Auflage dieses Leitfadens beschriebenen Arbeitsweise hat die hier angegebene den Vorzug, daß sie noch schneller zum Ziele führt, da Rubricius mit einer viel größeren, 250 ccm betragenden Flüssigkeitsmenge arbeitet, die mehr Zeit zum Erhitzen und zum Abkühlen erfordert. Kunze hat zuerst in der Chem.-Ztg. 1905, S. 1017 darauf aufmerksam gemacht, daß man auch in einer konzentrierteren Lösung gute Ergebnisse erhalten könne, wenn nur der Verbrauch an Salpetersäure auf das geringste Maß beschränkt werde und bei der Oxydation mit Persulfat ein ganz mäßiges Erwärmen stattfinde. Auf seine dankenswerte Anregung habe ich sein Verfahren einer Prüfung unterzogen und gesehen, daß man in der Tat sehr gute Werte erhalten kann. Indessen kann ich nicht verschweigen, daß bei weniger sorgfältiger Beobachtung der Arbeitsbedingungen einzelne Bestimmungen erheblich von der Wirklichkeit abweichen. Die Ursache sehe ich

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0130-4 DFG

β) Die kolorimetrische Manganbestimmung. Wesen des Verfahrens. Durch Kochen der salpetersauren Lösung mit zugesetztem Bleisuperoxyd wird das Mangan zu Übermangansäure oxydiert, welche die Flüssigkeit rot färbt. Man findet ihren Mangangehalt durch den Vergleich mit einer zweiten Lösung von bekanntem Mangangehalt; bei gleichen Farbentönen verhalten sich die Mangangehalte wie die Raummengen der Flüssigkeiten.

Das Verfahren ist einfach, wie die letzte maßanalytische Bestimmung, ist in etwa $^3/_4$ Stunden durchführbar und liefert gute Ergebnisse bei Mangangehalten, welche nicht erheblich über 1 v. H. hinausgehen. Geeignet ist es deshalb vornehmlich beim Betriebe von Bessemer-, Thomas- und Martinhütten für die täglich in großer Zahl erforderlichen Manganbestimmungen in den Erzeugnissen, und nicht minder gut eignet es sich für die Untersuchung von Tiegelstahl und Gießereiroheisen mit weniger oder doch nicht erheblich mehr als 1 v. H. Mangan. Nicht anwendbar ist es für Bestimmung höherer Mangangehalte (im Eisenmangan, Spiegeleisen, Weißstrahl).

Die erforderliche Vergleichslösung bereitet man sich durch Auflösen von 0,072 g kristallisierten Kaliumpermanganats (Chamäleons) in 500 ccm Wasser. 1 ccm dieser Lösung enthält 0,05 mg Mangan. Etwa alle drei Wochen muß die Lösung frisch bereitet werden, da sie allmählich ihre Farbe ändert; sie wird an einem schattigen Orte aufbewahrt.

Das Verfahren von Smith ist allerdings dem kolorimetrischen erheblich überlegen.

---

darin, daß bei der nur 10 ccm betragenden, zum Lösen dienenden Salpetersäuremenge Teilchen der Substanz, wahrscheinlich schwer zersetzbare Mangancarbide, sich leicht der Auflösung entziehen, wenn man zuletzt nicht einige Zeit kocht, und daß ferner bei geringen Veränderungen in der Art und Intensität der Erhitzung bei der Oxydation die Zersetzung des Persulfats von der normalen erheblich abweicht, was zur Folge hat, daß bei stärkerer Zersetzung weniger Mangan gefunden wird als bei geringerer, weil in letzterem Falle die größere, noch vorhandene Menge von Persulfat einen Teil des Manganoxydulsalzes während der Titration wieder oxydiert oder auch direkt auf die arsenige Säure einwirkt. Eine stärkere Erhitzung zur Herbeiführung einer fast vollkommenen Zerstörung des Persulfats, um jenen Einfluß auszuschalten, ist nicht angängig, weil dann wegen der mit eintretenden Zersetzung der Übermangansäure zu wenig Mangan gefunden wird. Kunze bezeichnet auch in seiner Mitteilung an mich die Temperatur von 50 bis 60° als die günstigste. Aus dem Gesagten erklärt es sich, daß bei steter Innehaltung der Versuchsbedingungen, bei gleicher Erhitzungsweise, Abkühlung und Titration aller Proben, die Ergebnisse gut werden.

Die erwähnten Schwierigkeiten lassen sich indessen beseitigen, wenn man als Lösungsmittel statt Salpetersäure Schwefelsäure mit einem geringen Zusatz von Salpetersäure benutzt. Die Auflösung des Eisens ist vollständig, ohne daß man zuletzt zu kochen braucht, und das Persulfat kann ziemlich vollständig zerstört werden, weil die schwefelsaure Lösung auf die Übermangansäure nicht einwirkt. Das ist die geringe Abänderung, die ich an der Kunzeschen Ausführungsweise getroffen habe, die sich aber als sehr zweckmäßig erwiesen hat.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0131-0 DFG

Ausführung der Bestimmung. Man löst in einem mit Marke versehenen 100 ccm-Kolben von dem zu untersuchenden Eisen 0,2 g in 15 bis 20 ccm gewöhnlicher Salpetersäure unter Erwärmen bis zum Sieden auf, kocht, bis keine roten Dämpfe mehr entweichen, läßt abkühlen, verdünnt die Lösung, ohne zu filtrieren, bis zur Marke mit destilliertem Wasser und schüttelt tüchtig, um gleichmäßige Mischung zu erzielen. Für jede anzustellende Probe nimmt man von dieser Lösung mit einer Pipette 10 ccm heraus (so daß man, wenn man will, neun bis zehn Vergleichsuntersuchungen anstellen kann), bringt sie in ein Becherglas von etwa 75 ccm Inhalt und fügt etwa 2 ccm Salpetersäure hinzu. Da man in jedem Falle mindestens vier Proben anstellen muß, richte man sie sämtlich gleichzeitig in der beschriebenen Weise vor und halte sie für die weitere Verarbeitung fertig. Nunmehr erhitzt man die erste Probe auf einer kleinen Flamme bis zum beginnenden Sieden, fügt, ohne das Sieden zu unterbrechen, eine kleine Messerspitze Bleisuperoxyd hinzu, so daß es in geringem Überschuß zugegen ist und teilweise ungelöst bleibt (ein reichlicher Überschuß des Bleisuperoxyds führt leicht zu falschen Ergebnissen und muß demnach vermieden werden), und erhält die Flüssigkeit noch zwei Minuten lang im Sieden. Alsdann läßt man etwas abkühlen und den Rückstand des Bleisuperoxyds sich absetzen.

Inzwischen hat man aus langfaserigem, zu feinen langen Fäden gezupftem und dann im Platintiegel geglühtem Asbest ein Filter gefertigt, indem man einen Pfropfen davon in einen Trichter eindrückt, so daß es im oberen Ende des Trichterrohres steckt, und mit Wasser befeuchtet. Es kann kleiner sein und etwas dichter liegen als für Kohlenstoffbestimmung, da die Flüssigkeitsmenge geringer ist, auch ist das Einbringen von Glasperlen in den Trichter nicht erforderlich. In der Sekunde können ein bis höchstens zwei Tropfen Flüssigkeit hindurchgehen, wenn der Trichter gefüllt ist. Ehe das Filter in Benutzung genommen wird, muß es einmal mit Chamäleonlösung, dann mit Wasser so lange ausgewaschen werden, bis das Durchlaufende farblos ist.

Durch dieses Filter gießt man nun die über dem Rückstande von Bleisuperoxyd stehende klare Flüssigkeit in eines der Meßgläser, welche auch zur kolorimetrischen Kohlenstoffprobe benutzt werden (S. 101), und wäscht den Rückstand im Glase, ohne ihn aufzurühren oder auf das Filter zu bringen, durch Dekantieren mit Wasser aus [1]). Sobald das Durchlaufende farblos ist, hört man mit Auswaschen auf. Gewöhnlich genügt schon ein einmaliges Dekantieren mit etwa 5 ccm Wasser zum völligen Auswaschen. Während so die erste Probe filtriert wird, kann bereits die zweite ins Sieden gebracht und mit Bleisuperoxyd behandelt

[1]) Wenn der Rückstand aufgerührt wird, gehen leicht Teilchen davon auch durch ein ziemlich dichtes Asbestfilter.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0132-6 DFG

werden. Das nämliche Filter wird auch für alle folgenden Proben wieder benutzt.

In ein zweites Meßglas bringt man mit einer Pipette von der oben erwähnten Vergleichslösung 1 bis 4 ccm, je nachdem die rote Farbe der zu prüfenden Eisenlösung lichter oder dunkler erscheint, und verdünnt sie vorsichtig so lange mit Wasser, bis beide Lösungen gleiche Farbentöne zeigen. Die Berechnung ergibt nun den gesuchten Mangangehalt. Bezeichnet

a die Anzahl der von der Vergleichslösung entnommenen Kubikzentimeter,

b die Anzahl der Kubikzentimeter, auf welche jene a ccm verdünnt werden mußten, damit der gleiche Farbenton, wie ihn die zu prüfende Eisenlösung besaß, erschien,

c die Anzahl der Kubikzentimeter der zu untersuchenden Eisenlösung,

so ist der Mangangehalt der Eisenlösung: $\frac{a\,c}{4\,b}$ v. H.

Für jeden neuen Versuch verwende man auch eine neue Probe der Vergleichslösung. Von den Ergebnissen der angestellten Versuche nehme man das Mittel. Sollte das Ergebnis eines Versuches erheblich anders ausfallen als das der übrigen, so lasse man jenes außer Betracht und stelle einen fünften Versuch an.

d) Die Bestimmung des Phosphors. Wesen des Verfahrens. Durch Auflösen des Eisens in Salpetersäure wird der Phosphorgehalt zu Phosphorsäure oxydiert, welche, wie bei Erzuntersuchungen, durch Ammoniummolybdatlösung gefällt wird. Die Fällung der Phosphorsäure bleibt jedoch unvollständig, wenn die Lösung nicht zuvor noch einer besonderen Behandlung unterworfen wird, welche erst die vollständige Oxydation des Phosphors zu Phosphorsäure bezweckt (Fußanmerkung 1 auf S. 107). Das Ziel läßt sich durch Eindampfen der Lösung und starke Erhitzung des Rückstandes erreichen, wie auf S. 107 beschrieben ist, rascher durch Kochen mit zugesetzter Chamäleonlösung, sofern nicht dieselbe Probe auch zur Bestimmung von Kieselsäure benutzt werden soll. Die Chamäleonlösung bewirkt eine Ausscheidung von Manganhyperoxyd, welches dann durch ein später zugesetztes Reduktionsmittel (z. B. Salzsäure oder Oxalsäure [1]) oder Kaliumnitrit) wieder in Lösung gebracht werden muß.

Die für diesen Zweck zu benutzende Chamäleonlösung bereitet man durch Lösen von 10 g Chamäleon in 500 ccm Wasser; die zum Wiederauflösen des entstehenden Manganniederschlages bestimmte Oxalsäure-

[1]) Wenn man Oxalsäure benutzt, muß man beachten, daß kein großer Überschuß davon vorhanden ist, weil er der Fällung nicht zuträglich ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0133-2 DFG

lösung durch Lösen von 10 g Kaliumoxalat in 40 ccm Wasser oder von 100 g Kaliumnitrit in 100 ccm Wasser.

Die Bestimmung des Phosphors in dem durch Ammoniummolybdat erhaltenen Niederschlag wird wie bei Erzuntersuchungen bewirkt.

Die Zeitdauer des Verfahrens beträgt, sofern nicht Silicium in derselben Probe bestimmt werden soll, zwei bis drei Stunden.

Der Arsengehalt des Eisens bleibt für die Phosphorbestimmung nicht ganz ohne Einfluß, so daß fast alle Bestimmungen etwas zu hoch ausfallen [1]). Indessen ist der Fehler so gering, daß er bei den gewöhnlichen Prüfungen unberücksichtigt bleiben kann. Für sehr genaue Bestimmungen und dann, wenn der Arsengehalt über 0,10 v. H. beträgt (was übrigens nur selten vorkommt), würde das auf S. 44 beschriebene Magnesiaverfahren in Anwendung zu bringen sein. Titan findet sich nur selten im Eisen so reichlich, daß darauf Rücksicht genommen zu werden braucht.

Ausführung der Bestimmung. Bestimmung im grauen Roheisen und Siliciumeisen. Soll neben dem Phosphor auch Silicium bestimmt werden, so verfährt man, wie auf S. 106 angegeben ist, unter Berücksichtigung der in Fußanmerkung 1 auf S. 107 besprochenen Maßnahme. Die Einwage und die Teilung der Flüssigkeit richtet man so ein, daß der für die Phosphorbestimmung entfallende Teil der Lösung bei Untersuchung

von Bessemerroheisen oder Hämatitroheisen . .	2	bis	3	g
„ phosphorärmerem Gießereiroheisen (rheinisch-westfälischem, schottischem)	0,8	„	1	g
„ phosphorreichem Gießereiroheisen (Lothringer, Luxemburger, englischem)	0,3	„	0,4	g

des Roheisens enthält. Man engt die mit der Pipette entnommene Lösung auf einen kleinen Rest ein und behandelt sie wie bei der Phosphorbestimmung in Erzen [2]).

Soll der Siliciumgehalt nicht bestimmt werden, so löst man die doppelte Menge der vorstehend angegebenen Beträge in Salpetersäure (für 1 g Einwage oder weniger: 25 ccm, für je 1 g mehr: 12 ccm), fügt, wenn die erste heftige Einwirkung vorbei ist, 1 bis 1,5 ccm Flußsäure hinzu, kocht damit einige Minuten, bringt die Lösung in einen Meßkolben von 100 ccm (bei größerer Flüssigkeitsmenge 200 ccm),

---

[1]) Der Phosphorgehalt eines Flußeisens, welches den ausnahmsweise hohen Arsengehalt von 0,365 v. H. besaß, wurde bei Versuchen im Eisenhüttenlaboratorium der Freiberger Bergakademie gefunden:

ohne Abscheidung des Arsens = 0,068 v. H.
nach „ „ „ = 0,053 „ „

S. auch „Stahl und Eisen“ 1908, S. 295.

[2]) Schneller jedoch gelangt man immer zum Ziele, wenn man das Silicium und den Phosphor in gesonderten Proben bestimmt, und zwar den Phosphor, wie hierunter angegeben ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0134-8 DFG

verdünnt nach bewirkter Abkühlung bis zur Marke, schüttelt um, filtriert durch ein trockenes Filter, entnimmt von dem Durchlaufenden mit einer Pipette die Hälfte des Kolbeninhaltes und erhitzt diese in einem Becherglase zum Sieden. Nun fügt man von der oben erwähnten Chamäleonlösung (Verdünnungsgrad 1 : 50) 10 ccm hinzu, kocht damit eine bis zwei Minuten, wobei sich braunes Mangansuperoxyd ausscheidet und gibt alsdann, ohne das Sieden zu unterbrechen, einen Zusatz von 2 bis $2^1/_2$ ccm Kaliumoxalatlösung (1 : 4) [1]), um den Manganniederschlag wieder in Lösung zu bringen. Sollte der Manganniederschlag, nachdem dieser Zusatz gegeben ist, auch bei mehrere Minuten fortgesetztem Sieden nicht vollständig verschwinden, so fügt man tropfenweise nochmals Kaliumoxalat hinzu, bis der Zweck erreicht ist. Die in solcher Weise vorbereitete und entsprechend eingeengte Lösung [2]) wird etwas abgekühlt und dann vorsichtig mit so viel starker Ammoniaklösung versetzt, daß der entstehende Niederschlag [3]) noch leicht wieder verschwindet. Inzwischen hat man 80 ccm Ammoniummolybdatlösung abgemessen und auf eine Temperatur von ungefähr 60° C erwärmt, um sie alsdann unter Umrühren der ebenfalls warmen Eisenlösung zuzusetzen und den Phosphor auszufällen. Nachdem die Flüssigkeit 20 Minuten an einem warmen Orte verweilt hat, nimmt man eine Probe und verfährt nunmehr ebenso, wie bei der Phosphorbestimmung in Erzen (S. 43).

Bei Untersuchung von Siliciumeisen verfährt man in derselben Weise, nur bemißt man den Flußsäurezusatz derartig, daß auf je 0,1 bis 0,15 g in der Einwage enthaltenen Siliciums 1 ccm Flußsäure kommt. Um nicht eine zu reichliche Menge Flußsäure zusetzen zu müssen, begnügt man sich mit einer Einwage von 2 bis 3 g.

---

[1]) Wenn man konzentrierte Salzsäure verwendet, so setzt man davon tropfenweise so lange zu, bis beim Umschütteln der Niederschlag vollständig in Lösung gegangen ist, und kocht dann noch kurze Zeit, um einen etwaigen Überschuß völlig zu zerstören. — Kaliumnitrit gibt man ebenfalls tropfenweise zu und kocht dann so lange, bis keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen.

[2]) Tunlichst weitgehende Einengung der Flüssigkeit ist wichtig für die vollständige Ausfällung des Phosphors in der angegebenen Zeit (20 Minuten). Hatte diese Einengung nicht schon während der besprochenen Arbeiten stattgefunden, so ist es ratsam, das Sieden noch einige Zeit fortzusetzen, bis der Rauminhalt der Flüssigkeit nur noch höchstens Dreiviertel des ursprünglichen Rauminhaltes beträgt.

[3]) Der Zusatz von Ammoniak hat den Zweck, einen allzugroßen Überschuß von Salpetersäure zu beseitigen; gleichzeitig wird in die Lösung Ammoniumnitrat gebracht, das für die rasche Ausfällung nur günstig wirkt. — Ich bemerke aber, daß eine gewisse Menge freier Salpetersäure vorhanden sein muß, damit der Niederschlag nicht stark eisenhaltig wird. — Wenn man will, kann man 10 bis 15 ccm Ammoniumnitratlösung (1000 g in 1 Liter Wasser) zufügen, um die Ausfällung zu beschleunigen. Ich habe allerdings beobachtet, daß bei der beschriebenen Arbeitsweise auch ohne diesen Zusatz der Phosphor stets vollständig ausgefallen war.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0135-3 DFG

Bestimmung im weißen Roheisen und schmiedbaren Eisen. Man löst in einem Becherglase oder Erlenmeyerkolben von Flußeisen oder phosphorarmem Roheisen (z. B. Spiegeleisen oder diesem nahestehendem Roheisen) 5 g in 80 ccm Salpetersäure, von Schweißeisen oder gewönlichem Puddelroheisen 1 g in 40 ccm Salpetersäure, von weißem phosphorreichen Roheisen (Thomasroheisen) 0,3 g in 30 ccm Salpetersäure von 1,18 spez. Gew. auf und erhitzt, wenn die erste heftige Gasentwickelung vorüber ist, zum Sieden. Das Becherglas oder den Kolben kann man anfänglich durch ein Uhrschälchen oder einen eingehängten Trichter bedeckt halten; später aber, wenn die Flüssigkeit nicht mehr stark spritzt, entfernt man dieses, damit sie schon beim Lösen tunlichst eingeengt werde. Wenn das Auflösen beendet ist und keine roten Dämpfe mehr entweichen, fügt man der siedenden Flüssigkeit 10 ccm der Chamäleonlösung von dem Verdünnungsgrade 1 : 50 hinzu, alsdann Kaliumoxalatlösung (2 bis $2^1/_2$ ccm 1 : 4) und verfährt ganz wie bei der vorstehend beschriebenen Phosphorbestimmung im grauen Roheisen [1]).

---

[1]) Hier und da trifft man in den Laboratorien auch noch andere Bestimmungsverfahren an, die ich auch als ausreichend genau befunden habe, die aber nicht eine solche Zuverlässigkeit gewährleisten, wie das auf S. 43 beschriebene Verfahren von Meinecke. In der Schnelligkeit der Ausführung besteht kein erheblicher Unterschied. In kurzen Worten möge hier etwas über das Wesen der Verfahren gesagt sein: Die Erzeugung des gelben Niederschlages von Phosphorammoniummolybdat ist in allen Fällen dieselbe, nur die Weiterbehandlung ist verschieden. a) Man sammelt den Niederschlag auf einem zuvor bei 100° C getrockneten Filter, trocknet nach dem Auswaschen wiederum $^1/_2$ bis $^3/_4$ Stunde im Luftbade bei 120 bis 130° C und wägt nach dem Erkalten den sehr hygroskopischen Rückstand, der gemäß der Formel $[(NH_4)_3PO_4 \cdot 12\,MoO_3]$ 3,78 v. H. P_2O_5 und 1,65 v. H. P enthält (Finkenersches Verfahren). b) Man bringt den Niederschlag, der die beiden letzten Male mit reinem, kaltem Wasser ausgewaschen worden ist, samt Filter in ein Becherglas, gibt ein genau abgemessenes Volumen Natronlauge ($^1/_5$ bis $^1/_{10}$ normal) hinzu und titriert, wenn das gelbe Molybdat vollständig in Lösung ist, den Überschuß an Natronlauge mit Salpeter- oder Schwefelsäure, deren Stärke der Natronlauge entpricht, unter Zusatz von Phenolphthalein als Indikator zurück. Die Titerstellung erfolgt mit einem Eisen von bekanntem Phosphorgehalt. Die Natronlauge befindet sich zweckmäßig in einem Titrierapparat nach Mohr. Der in die Flasche eintretenden Luft muß selbstverständlich vorher die Kohlensäure entzogen werden. Bei Benutzung des Methylorange oder der Methylorange-Indigolösung (S. 157) als Indikator ist die Kohlensäure nicht störend (acidimetrisches Verfahren). c) Densimetrisches Verfahren (Bestimmung des Niederschlagsgewichtes mittels des Pyknometers). Man spritzt den Niederschlag mit Salpetersäure von 1,002 spez. Gew. (1 : 100) in ein Pyknometer und wägt. Das Gewicht sei G. Aus einer der Bequemlichkeit halber vorher aufgestellten Tabelle liest man das Gewicht des Pyknometers + Salpetersäure ab; es sei g. Dann ist der Prozentgehalt bei einer Einwage von 5,0 g 0,5 $(G-g)$, bei 1,0 g Einwage 2,5 $(G-g)$. Bei Vorhandensein von viel Kieselsäure, sowie von Graphit muß die salpetersaure Lösung vor dem Fällen filtriert werden. Näheres darüber: R. Zimmermann, „Stahl und Eisen" 1892, Nr. 11.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0136-9 DFG

Für die Bestimmung im Wolfram- und Chrom-Wolframstahl, die wegen des Mitfallens von Wolframsäure mit Schwierigkeiten verbunden ist, empfiehlt Hinrichsen[1]), im Porzellan- oder Nickeltiegel, in dem natürlich Phosphor in irgend welcher Form nicht zugegen sein darf, mit Natriumsuperoxyd aufzuschließen und zu fällen mit Mercuronitrat (S. 141), wobei auch die Phosphorsäure mitfällt. Nach dem Glühen wird der Rückstand mit Alkalicarbonat geschmolzen, die durch Auslaugen der Schmelze gewonnene Lösung mit Ammoniak versetzt und nun die Ausfällung der Phosphorsäure mit Magnesiumchloridlösung nach Jörgensen (S. 46) vorgenommeu. Der Niederschlag kann geglüht und als Magnesiumpyrophosphat gewogen werden. Da er indessen nur sehr gering ist, wird empfohlen, ihn in Salpetersäure zu lösen und alsdann mit Ammoniummolybdatlösung zu fällen.

c) Die Bestimmung des Schwefels. Von den hierunter beschriebenen Verfahren erfordern die kolorimetrischen Bestimmungen nur einen Zeitaufwand von 30 Minuten bis einer Stunde, lassen sich mit einfachen Vorrichtungen durchführen und liefern meistens ausreichend befriedigende Ergebnisse, sofern es sich nur um eine annäherungsweise Schätzung des Schwefelgehaltes handelt. Nicht in Abrede stellen läßt sich jedoch, daß mitunter erhebliche Abweichungen von den Ergebnissen der gewichtsanalytischen oder titrimetrischen Bestimmung vorkommen. Für genaue Bestimmungen sind deshalb nur diese Verfahren geeignet, von denen das titrimetrische bei einer Einwage von etwa 3 g keinen wesentlich größeren Zeitaufwand erheischt als die kolorimetrischen.

α) Die kolorimetrische Schwefelbestimmung. Schwefelbestimmung nach Eggertz. Wesen des Verfahrens. Den beim Auflösen schwefelhaltigen Eisens in verdünnter Schwefelsäure sich entwickelnden Schwefelwasserstoff läßt man bestimmte Zeit auf ein Silberblech einwirken, um dann aus dessen Färbung den Schwefelgehalt zu schätzen.

Zur Ausführung der Bestimmung sind erforderlich:

1. Ein Silberblech, 15 mm lang, 6 mm breit, 1 mm stark, aus einer Legierung von 75 Teilen Silber mit 25 Teilen Kupfer bestehend (reines Silber gibt bei Einwirkung des Schwefelwasserstoffs weniger deutlich unterschiedene Färbungen und ist deshalb nicht zu gebrauchen), in der Nähe des Randes an der einen schmalen Seite mit einem kleinen Loche versehen, um an einem Drahte in senkrechter Lage aufgehängt werden zu können. Jeder Silberarbeiter liefert solche Bleche. Notwendig ist jedoch eine möglichst gleichmäßige Zusammensetzung. Man kann sie prüfen, indem man das Blech schwefelwasserstoffhaltiger Luft aussetzt.

---

[1]) „Stahl und Eisen" 1909, S. 1277.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0137-5

Ist die Zusammensetzung ungleichartig, so erscheint die Färbung an den kupferreicheren Stellen stärker, an den silberreicheren schwächer; dadurch wird aber die Schätzung des Schwefelgehaltes erschwert. Das Blech muß vor dem Gebrauche sorgfältig geputzt werden, ohne mit den Fingern berührt zu werden oder gar mit Fett in Berührung zu kommen. Man bedient sich eines mit weichem Leder überzogenen und mit feinem Sande bestreuten Streichriemens, auf welchem das mit aufgelegtem Papier oder einer geeignet geformten kleinen Zange gefaßte Blech hin und her geführt wird, bis es blank ist; dann reinigt man es mit Filtrierpapier von dem anhaftenden Schleifmittel, spült es in einem Bechergläschen mit etwas Äther ab, um jede Spur Fett, die es beim Schleifen aufgenommen haben könnte, zu entfernen, und trocknet mit Fließpapier gut ab.

2. Ein Silberdraht, etwa $^1/_2$ mm stark, 20 mm lang, zum Aufhängen des Silberbleches dienend und deshalb S-förmig gebogen.

3. Eine Flasche aus Glas, zylinderförmig, mit kurzem, etwas verengtem Halse, im Lichten annähernd 23 mm weit, 120 mm bis an den Hals hoch, Halsöffnung 15 mm weit. Der Hals wird durch einen gut passenden Kork verschlossen, an dessen unterer Seite in der Mitte eine kleine Öse aus Silberdraht befestigt ist, um den zum Aufhängen des Bleches dienenden Draht einhängen zu können.

4. Schwefelsäure von 1,23 spez. Gew. Man erhält sie durch Vermischen von 27 ccm konzentrierter Schwefelsäure mit 100 ccm Wasser und hebt sie in einem gut verschlossenen Glase zum Gebrauche auf.

Ausführung der Bestimmung. Die zu untersuchende Probe muß sehr fein zerkleinert sein. Am geeignetsten sind Feilspäne, mit einer feinen Feile genommen. Stehen nur Bohrspäne zur Verfügung, welche sich nicht weiter zerkleinern lassen, so muß man mit Hilfe eines feinen Drahtsiebes die erforderliche Menge davon absieben; gewöhnlich fällt jedoch in diesem Falle die Schwefelbestimmung etwas zu hoch aus, weil die beim Bohren entstehenden feinen Späne schwefelreicher als die groben zu sein pflegen.

Man wägt 0,1 g ab, bringt die Probe auf den Boden der Flasche, gibt 1,3 bis 1,5 ccm Schwefelsäure von der angegebenen Stärke hinzu und verschließt rasch die Flasche mit dem bereit gehaltenen Kork, an welchem man zuvor das Silberblech mit dem Draht derartig befestigt hat, daß es in der Mitte der Flasche hängt und sein oberer Rand sich 8 bis 10 mm unterhalb des Korkes befindet. Man schüttelt vorsichtig um und überläßt das Silber 15 Minuten lang bei ruhigem Stehen in gewöhnlicher Zimmertemperatur der Einwirkung des sich entwickelnden Gases; dann nimmt man es heraus und prüft die entstandene Anlauffarbe.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0138-1 DFG

Silberweiße Farbe entspricht	0,00	v. H.	Schwefel
Lichtgelbe Farbe (heller als Messing) entspricht.	0,01	„	„
Messinggelbe Farbe entspricht	0,02	„	„
Goldgelbe Farbe entspricht	0,03	„	„
Braune Farbe entspricht	0,04	„	„
Braune Farbe mit einem schwachen Stich ins Blaue entspricht	0,05	„	„
Braune Farbe mit einem stärkeren Stich ins Blaue entspricht	0,06	„	„
Braune Farbe mit ebensoviel Blau wie Braun entspricht	0,08	„	„
Uhrfederblaue Farbe mit noch deutlich erkennbarem Braun entspricht	0,10	„	„
Uhrfederblaue Farbe mit einer Spur Braun entspricht	0,15	„	„
Uhrfederblaue Farbe ohne Braun entspricht.	0,20	„	„
Bleigraue Farbe entspricht . . . . mehr als	0,20	„	„

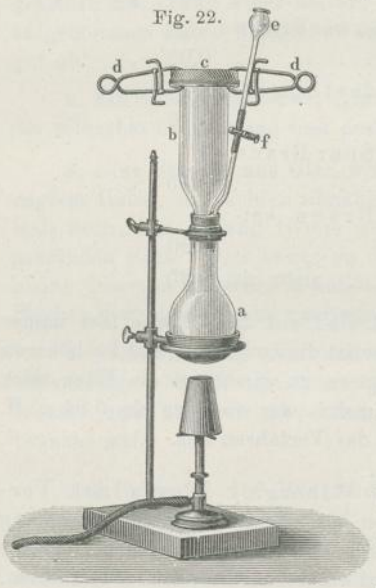
Schwefelgehalte bis zu 0,4 v. H. sind auf diese Weise fast immer ziemlich gut gekennzeichnet; geringer ist die Zuverlässigkeit bei höheren Schwefelgehalten. Häufig aber genügt es, zu wissen, ob ein Eisen reich oder arm an Schwefel ist, ob es mehr oder weniger als 0,04 v. H. Schwefel enthält, und hierfür reicht das Verfahren aus.

Schwefelbestimmung nach Wiborgh. Wesen des Verfahrens. Gegen die im vorstehenden beschriebene Schwefelbestimmung mit Hilfe eines Silberbleches läßt sich der Einwand machen, daß die Zeitdauer der Einwirkung hierbei auf ein bestimmtes Maß (15 Minuten) beschränkt werden muß, aber nicht alle Eisensorten sich mit gleicher Leichtigkeit in der verdünnten Säure lösen. Der Übelstand wird bei dem hierunter beschriebenen Wiborghschen Verfahren dadurch vermieden, daß man durch anhaltendes Sieden das Eisen vollständig in Lösung bringt und statt des Silberbleches Gewebe benutzt, welche mit Cadmiumacetat getränkt sind, und durch welche sämtliche entwickelte Gase hindurchzustreichen gezwungen sind. Es entsteht gelbes Schwefelcadmium, und die hellere und dunklere Färbung zeigt auch hier den Schwefelgehalt der gelösten Probe an. Dennoch habe ich gefunden, daß bei Untersuchung von Eisensorten mit niedrigem Schwefelgehalt (0,04 v. H. oder weniger) das Wiborghsche Verfahren häufiger falsche (meistens zu hohe) Ergebnisse liefert als das Eggertzsche; aber es ist im Betriebe häufig in Benutzung und aus diesem Grunde hier beschrieben.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0139-9 DFG

Der erforderliche Apparat ist in Fig. 22 dargestellt[1]). *a* ist ein Kochbecher von 250 bis 300 ccm Inhalt mit weitem Halse, *b* ein trichterförmiges Rohr, im ganzen 210 mm lang, in dem oberen Teile 58 bis 60 mm im Lichten, unten etwa 8 mm im Lichten weit und oben mit breitem, geschliffenem Rande versehen. Dieses Rohr steckt luftdicht in dem Stopfen, welcher den Verschluß des Kolbens *a* bildet, so daß sein unteres Ende ungefähr mit der unteren Fläche des Stopfens abschließt oder doch nur wenig in den Hals des Kolbens hineintritt. Auf dem Rande dieses Rohres liegen zwei Ringe aus Kautschuk, deren äußerer Durchmesser ungefähr gleich dem des Randes oder etwas kleiner ist, während der innere etwas kleiner sein muß als der des Rohres und zweckmäßigerweise 55 mm beträgt. Auf die Kautschukringe kommt ein Holzring *c*, und durch zwei starke Messingklemmen *dd* wird dieser auf die Kautschukringe gepreßt, welche solcherart sich luftdicht an den Rand des Rohres *b* anzulegen gezwungen sind. Seitlich von dem Rohre *b* ist ein kleiner Fülltrichter *e* angebracht, aus zwei Stücken mit eingeschalteten Kautschukröhrchen und Quetschhahn *f* zusammengesetzt[2]).

Fig. 22.



Außerdem bedarf man, wie schon erwähnt wurde, einer Anzahl kreisförmiger, mit Cadmiumacetat getränkter Zeugläppchen, deren Durchmesser mit dem äußeren Durchmesser der erwähnten Kautschukringe übereinstimmt oder ein wenig kleiner ist. Man bereitet sie, indem man aus mäßig feinem, ungestärktem weißen Baumwollenzeuge mit Hilfe einer Schablone die Scheiben ausschneidet, diese während einiger Minuten in eine Lösung von 5 g kristallisierten Cadmiumacetats in 100 ccm Wasser einlegt, bis sie davon durchtränkt sind, auf einem reinen Leinentuche zum Trocknen ausbreitet und, wenn sie trocken geworden sind, in einer verschlossenen Pappschachtel zum Gebrauche

---

[1]) Der Apparat ist in den meisten größeren Handlungen, z. B. bei Dr. H. Geissler Nachfolger, Franz Müller in Bonn oder Dr. Robert Muencke in Berlin NW, Luisenstr. 58, in der abgebildeten oder in ganz ähnlicher Form käuflich.

[2]) Bei einer neueren Form des Apparates geht das Rohr des Fülltrichters nicht durch den Stopfen, sondern durch die Seitenwand des Kolbens, wie bei dem Kohlenstoffkolben (Fig. 17) auf S. 86.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0140-0 DFG

aufhebt. Im übrigen sind die Läppchen auch mit dem Apparate in den erwähnten Handlungen käuflich.

Endlich ist eine Farbenskala erforderlich, welche man sich bereiten kann, indem man von einem Eisen, dessen Schwefelgehalt zuvor durch Gewichtsanalyse bestimmt worden ist, verschiedene Gewichtsmengen der Reihe nach in derselben Weise auflöst, wie bei der nachfolgend beschriebenen Schwefelbestimmung selbst, und die dabei erfolgenden Zeugscheiben, vor dem Lichte geschützt und mit den betreffenden Angaben betreffs der Schwefelgehalte versehen, aufbewahrt. Löst man nun von Eisensorten mit abweichenden Schwefelgehalten ungleiche Gewichtsmengen auf und erhält dabei gleiche Farbentöne, so werden sich offenbar die Schwefelgehalte jener Eisenproben umgekehrt wie die gelösten Gewichtsmengen verhalten. Ruft eine Probe von 0,4 g Gewicht bei ihrer Auflösung eine gleiche Färbung der mit Cadmiumacetat getränkten Baumwollenscheibe hervor, wie eine andere Probe von 0,8 g Gewicht, so enthält erstere doppelt so viel Schwefel wie letztere; allgemein, wenn w das Gewicht einer Probe mit bekanntem Schwefelgehalt s, w_1 das Gewicht einer anderen Gewichtsprobe mit dem Schwefelgehalt s_1 ist, so hat man die Beziehung:

$$ws = w_1 s_1 \quad \text{oder} \quad s_1 = \frac{ws}{w_1}.$$

Eine und dieselbe Farbennummer der Skala kann demnach zur Bestimmung abweichender Schwefelgehalte dienen, sofern man größere oder kleinere Proben verwendete, und eine Skala von sechs bis sieben Nummern (Farbentönen) reicht für alle Bestimmungen aus [1]).

Da für den entstehenden Farbenton auch die Größe der berührten Fläche der Baumwollenscheibe maßgebend, der Durchmesser dieser Fläche aber gleich dem inneren Durchmesser der oben erwähnten Kautschukringe ist, zwischen welchen die Baumwollenscheibe bei dem Versuche eingespannt wird, ist es erforderlich, daß für Anfertigung der Farbenskala der nämliche oder doch ein gleich großer Apparat benutzt werde, wie für die späteren Schwefelbestimmungen selbst. In Rücksicht auf den Umstand, daß die meisten Farben, zumal unter dem Einflusse des Lichtes, leicht sich etwas verändern, ist es geraten, von Zeit zu Zeit zu prüfen, ob nicht eine Veränderung stattgefunden hat, indem man in der beschriebenen Weise eine gewogene Probe eines Eisens mit bekanntem Schwefelgehalt auflöst.

---

[1]) Auch eine solche Farbenskala ist in den erwähnten Handlungen käuflich, doch sind die käuflichen nicht immer zuverlässig. Man prüfe daher eine gekaufte Farbenskala auf ihre Richtigkeit, indem man von einem Eisen mit bekanntem Schwefelgehalt verschiedene Gewichtsmengen löst und die Farbentöne mit denen der Skala vergleicht. Nicht möglich ist es, durch farbigen Druck zuverlässige Farbenskalen hervorzubringen, weil hier mancherlei unberechenbare Einflüsse Unterschiede veranlassen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0141-6 DFG

Ausführung der Bestimmung. Man füllt zunächst den Kolben *a* zu einem Viertel mit destilliertem Wasser und erhitzt zum Sieden, um die Luft auszutreiben. Inzwischen wägt man von dem zu untersuchenden Eisen, je nachdem man viel oder wenig Schwefel vermutet, 0,1 bis 0,4 g ab[1]) und schüttet die Probe, nachdem das Wasser in *a* einige Zeit im Kochen erhalten worden war, vorsichtig in den Kolben, wobei man acht zu geben hat, daß an dessen Wänden nichts haften bleibt. Gut geeignet hierfür ist die Benutzung eines an einem Platindrahte hängenden Glaseimerchens, welches mit der Probe gefüllt und in die Flüssigkeit eingeworfen wird. Zweckmäßig ist es, vorher die Flamme unter dem Kolben zu entfernen und das Sieden zu unterbrechen, da sonst leicht ein heftiges Aufschäumen eintritt, welches Gelegenheit zu Verlusten geben kann. Der Apparat wird nun in der Weise, wie die Abbildung zeigt, zusammengestellt, der Quetschhahn *f* geschlossen, und zwischen beiden Kautschukringen wird eine der besprochenen, mit Cadmiumsalz getränkten Baumwollenscheiben eingelegt, so daß alle aus dem Apparate aufsteigenden Gase und Dämpfe gezwungen sind, durch die Scheibe hindurch ihren Weg zu nehmen. Damit die Färbung der Scheibe gleichmäßig ausfalle, achte man darauf, daß das Rohr *b* tunlichst genau senkrecht stehe und nicht einseitig von Zugluft getroffen werde. Das Kochen wird nun wieder aufgenommen und ununterbrochen bis zur Beendigung des Versuches fortgesetzt, so daß man die Wasserdämpfe durch das Baumwollenzeug hindurch entweichen sieht, darf jedoch nicht so heftig sein, daß ein Aufblähen des Zeuges stattfindet. Nachdem nun durch ein mehrere Minuten lang fortgesetztes Sieden alle Luft aus dem Apparate ausgetrieben und die Zeugscheibe gut durchgefeuchtet ist, füllt man den kleinen Trichter *e* mit verdünnter Schwefelsäure (1 : 5), und zwar gebraucht man für je 0,1 g Einwage etwa 3 ccm, wobei ein mäßiger Überschuß jedoch ohne Belang bleibt. Durch vorsichtiges Öffnen des Quetschhahnes läßt man nun die Säure nach und nach zu der siedenden Flüssigkeit tropfen, worauf sofort eine reichliche Wasserstoffgasentwickelung beginnt. Ist nach dem Zusatze aller Säure und nach längerem Kochen das Eisen gelöst, also keine Spur einer Wasserstoffentwickelung mehr wahrnehmbar, so kocht man, um allen Schwefelwasserstoff auszutreiben, noch fernere 8 bis 10 Minuten, entfernt dann die Zeugscheibe, legt sie auf weißes Fließpapier, so daß die zuvor untere Seite jetzt oben liegt, und vergleicht nun deren Farbe mit der Skala.

---

[1]) Da die helleren Farbentöne sich besser als die dunkeln unterscheiden lassen, ist es rätlich, die Einwage nicht zu reichlich zu nehmen, 0,2 g genügt in den meisten Fällen. Um nach Beendigung des Versuches jede Umrechnung zu vermeiden, wähle man jedenfalls eine Einwage, für welche die Farbenskala die entsprechenden Angaben enthält.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0142-2 DFG

β) Die gewichtsanalytische Schwefelbestimmung. Wesen des Verfahrens. Unter den zahlreichen, für genaue Schwefelbestimmung im Eisen vorgeschlagenen Verfahren hat sich das nachstehend beschriebene, von Schulte[1]) zuerst eingeführte Verfahren als eins der zuverlässigsten und raschesten bewährt. Durch Behandeln des Eisens mit konzentrierter Salzsäure wird der Schwefel als Schwefelwasserstoff ausgetrieben, welcher in Cadmiumlösung geleitet wird und hier Schwefelcadmium fällt. Nach beendigter Zersetzung wird der Niederschlag mit Kupfersulfatlösung behandelt; es entsteht Schwefelkupfer, welches geglüht und gewogen wird[2]).

Als Reagenzien sind erforderlich:

1. Cadmiumacetatlösung, dargestellt durch Lösen von 25 g Cadmiumacetat in 200 ccm konz. Essigsäure und Verdünnen auf 1 Liter.

2. Kupfersulfatlösung, dargestellt durch Lösen von 120 g Kupfervitriol in einem Gemisch von 880 ccm Wasser und 120 ccm konzentrierter Schwefelsäure.

Beide Lösungen sind vor dem Gebrauch zu filtrieren.

Zur Durchführung des Versuches ist der in Fig. 23 (a. f. S.) dargestellte Apparat gut geeignet.

a ist ein Kippscher Kohlensäureentwickelungsapparat, mit Marmorstücken und Salzsäure gefüllt. Fürchtet man, daß die austretende Kohlensäure schwefelwasserstoffhaltig sein könnte (was jedoch nur sehr selten der Fall ist), so schaltet man zwischen *a* und *b* eine Waschflasche mit Quecksilberchlorid- oder Kupferchloridlösung ein.

b ist ein Kochkolben von etwa $^3/_4$ Liter Inhalt mit Einlaßvorrichtung und Kühler. Verschiedene Formen von Kochkolben lassen sich dafür benutzen; gut geeignet ist der von Corleis für Kohlenstoffbestimmungen eingeführte Kolben[3]). Der Kühler hängt hier in den Kolben ein, damit die Höhe des Ganzen tunlichst verringert werde. An der linken Seite ist das Zuleitungsrohr eingeschmolzen, welches oben den durch einen Glasstopfen verschließbaren Fülltrichter trägt. Das zugeleitete Gas tritt durch den seitlich angebrachten Rohrstutzen ein. Man hänge den Kühler so ein, daß das eintretende kalte Wasser an derjenigen Seite abwärts fließt, an welcher die entwickelten Gase und Dämpfe aufsteigen, um aus dem Kolben zu entweichen.

c ist eine kleine Vorlage in Form eines kleinen Erlenmeyerkolbens von 250 bis 300 ccm Inhalt. Sie wird mit etwa 100 ccm destilliertem

---

[1]) „Stahl und Eisen" 1896, S. 865; 1897, S. 489; 1906, S. 985.

[2]) Einleiten des Gases in die Kupfersulfatlösung zur unmittelbaren Fällung des Kupfers ist nicht tunlich, weil hierbei auch durch Phosphorwasserstoff Phosphorkupfer gefällt werden könnte, während Cadmium nicht durch Phosphorwasserstoff gefällt wird.

[3]) Bei Müller und Meiswinkel in Essen a. d. R., sowie in den meisten Handlungen chemischer Geräte käuflich.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0143-7 DFG

Wasser beschickt und dient dazu, die aus dem Entwickelungskolben entweichenden Salzsäuredämpfe aufzunehmen. Enthält der Kolben zu

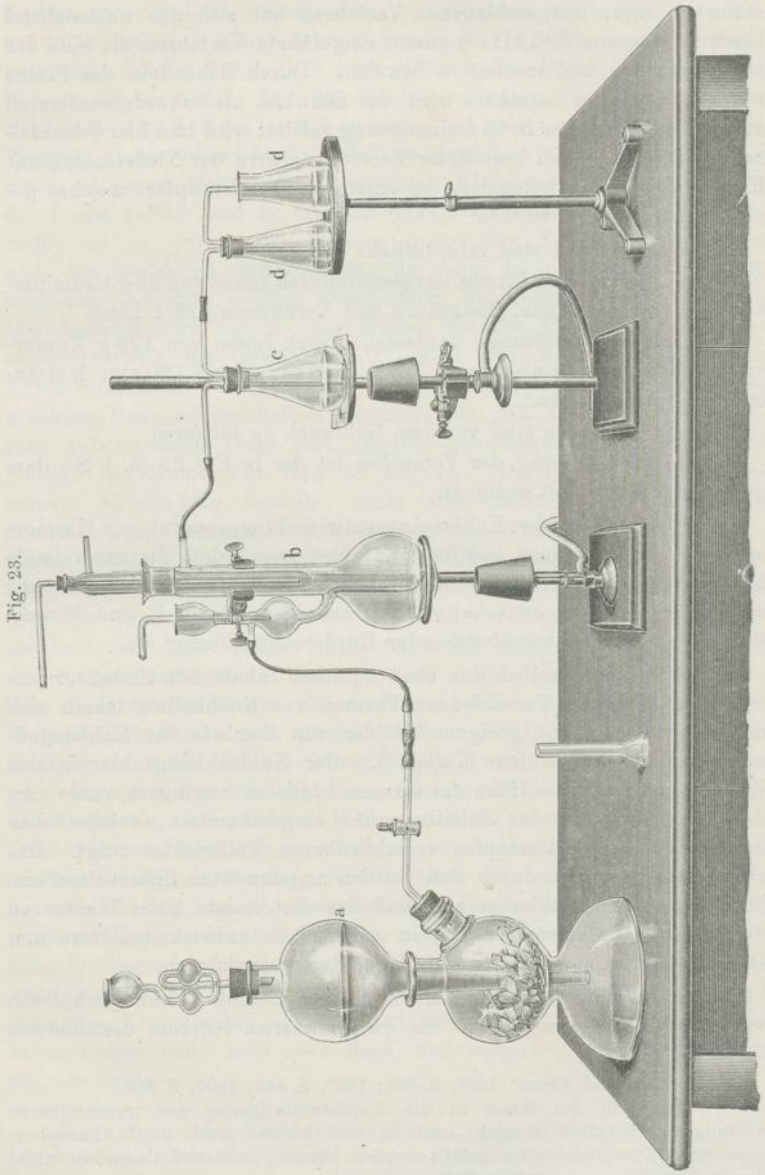


Fig. 23.

viel Wasser, so kann es vorkommen, daß die Salzsäure nicht gut in den Entwickelungskolben einfließt.

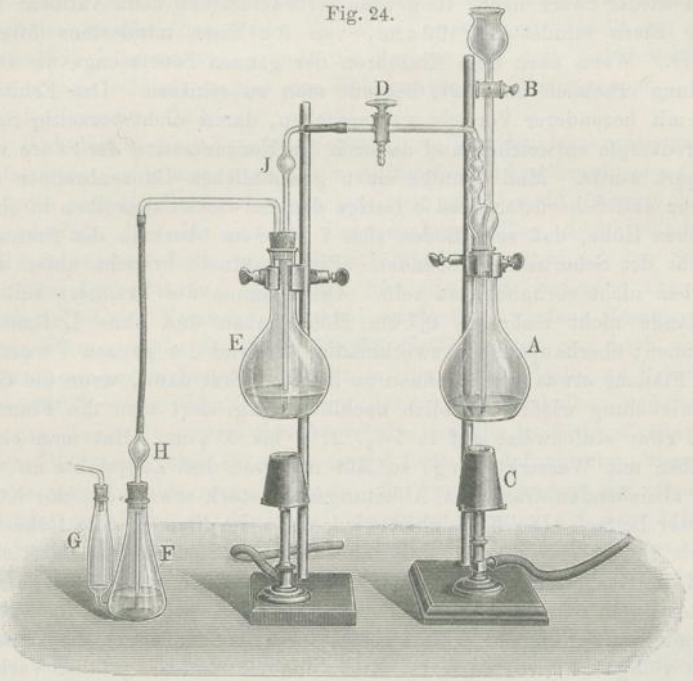
Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0144-3
DFG

dd sind zwei Erlenmeyerkolben von etwa 120 ccm Inhalt, untereinander verbunden und je etwa 30 ccm Cadmiumacetatlösung enthaltend. Gewöhnlich entsteht nur in dem ersten Kolben ein Niederschlag.

Der Apparat ist so beschrieben, wie er sich hier im Laboratorium bewährt hat.

Schulte hat den Apparat dadurch vereinfacht, daß er auf das Durchleiten von Kohlensäure gänzlich verzichtet und auch einen Kühler für die entweichenden Gase glaubt entbehren zu können. Meine Versuche, die ich mit dem Schulteschen Apparate gemacht habe, fielen

Fig. 24.



in normalen Fällen durchweg günstig aus, wenn ich auch bemerken muß, daß in einem Falle bei einem Rohgangeisen mit ausnehmend viel Schwefel einige Zeit nach Beendigung des Versuches in dem oberen Teile des Entwickelungskolbens und der mit Wasser gefüllten Vorlage noch Spuren von Schwefelwasserstoff mit Hilfe von Bleipapier nachgewiesen werden konnten. Der Apparat ist in Fig. 24 dargestellt und nach den oben gegebenen Erläuterungen ohne weiteres verständlich[1]).

[1]) Vgl. darüber die Abhandlung von Wilhelm Schulte in „Stahl und Eisen" 1906, S. 985. Der von ihm empfohlene Apparat ist in vollständiger Ausführung von den Fabriken für Laboratoriumsbedarf zu beziehen, in der Originalausführung nur von der Firma C. Gerhardt in Bonn a. Rh.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0145-9 DFG

Ausführung der Bestimmung. Man benutzt zur Untersuchung 5 bis 10 g Eisen und schüttet die Probe mit Hilfe eines weiten, für diesen Zweck besonders beschafften Trichters (Durchmesser des Trichterrohres etwa 12 mm) in den Kolben *b*. Hierauf wird der Kolben geschlossen. Den auf dem Scheitel des Zuleitungsrohres befindlichen Trichter füllt man mit Salzsäure von 1,19 spez. Gew.[1]) und läßt dann durch leichtes Heben des Verschlusses nicht mehr Säure einfließen, als nötig ist, um einen Gasstrom zu erzeugen, der in der Vorlage drei bis vier Gasblasen hervorbringt[2]). Ehe der Trichter ganz leer ist, füllt man wieder Säure nach. Im ganzen verbraucht man beim Auflösen von 10 g Eisen mindestens 100 ccm, von 5 g Eisen mindestens 50 ccm Säure. Wenn nach dem Einführen der ganzen Säuremenge die Gasbildung erheblich nachläßt, beginnt man zu erhitzen. Das Erhitzen hat mit besonderer Vorsicht zu geschehen, damit nicht vorzeitig Salzsäuredämpfe entweichen und dadurch die Konzentration der Säure verringert werde. Man benutze einen gewöhnlichen Bunsenbrenner mit Kreuz und Schornstein und befestige den Entwickelungskolben in einer solchen Höhe, daß sein Boden sich 7 bis 8 cm oberhalb des Brenners (nicht des Schornsteins) befindet. Ein Drahtnetz braucht unter dem Kolben nicht vorhanden zu sein. Die Flamme des Brenners soll im Anfange nicht mehr als 0,7 cm Höhe haben und ohne Luftzutritt brennen; überhaupt ist es zweckmäßig, während des ganzen Versuches die Flamme etwas gelb brennen zu lassen. Erst dann, wenn die Gasentwickelung wieder erheblich nachläßt, vergrößert man die Flamme, und zwar stufenweise auf 1, $1^1/_2$, 2, 3 bis $3^1/_2$ cm. Hat man einen Kolben mit Wasserkühlung, so läßt man von dem Zeitpunkte an, wo die abziehenden Gase das Ableitungsrohr stark erwärmen, das Kühlwasser laufen. Die Flüssigkeit wird, wenn die Flamme eine Höhe von 3 bis $3^1/_2$ cm erreicht hat, bis nahe an ihren Siedepunkt erhitzt sein, und die Gasblasen werden immer weniger zahlreich in der Vorlage auftreten; man wird auch wahrnehmen, daß die Entwickelung im Kolben beendet ist. Nunmehr erhitzt man stärker, bis schließlich die Flüssigkeit völlig ins Sieden gerät. Auch die mit Wasser gefüllte Vorlage wird zum Kochen gebracht, um den etwa aufgenommenen Schwefelwasserstoff auszutreiben. Gleichzeitig leitet man durch den Apparat einen mäßigen Strom von Kohlensäure, um die letzten Spuren von Schwefelwasserstoff in die Cadmiumlösung zu drängen und ein etwaiges Zurücksteigen der Flüssigkeiten zu verhindern. Wenn die Lösung im

---

[1]) Man benutzt neuerdings nur Säure dieser Konzentration, weil verdünntere nicht alle im Eisen vorkommenden Sulfide zersetzt und dann auch einen Teil des Schwefels in der Form einer organischen Verbindung, als Methylsulfid, entweichen läßt, deren Schwefel erst durch Einschalten eines Glührohres in Schwefelwasserstoff übergeführt werden muß.

[2]) Das Durchleiten von Kohlensäure vor dem Auflösen ist nicht von großem Belang für das Ergebnis.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0146-5 DFG

Zersetzungskolben 3 bis 5 Minuten im Sieden war, kann man sicher sein, daß sie keinen Schwefelwasserstoff mehr gelöst enthält, und die darunter befindliche Flamme auslöschen; man beachte jedoch sorgfältig, daß die Flüssigkeit aus der Vorlage nicht zurücksteigt, sondern verstärke den Kohlensäurestrom, um den beim Abkühlen entstehenden Unterdruck dadurch auszugleichen. Nach weiterem 5 Minuten langen Durchleiten von Kohlensäure unter gleichzeitigem, mäßigem Sieden der Vorlage kann man annehmen, daß sich kein Schwefelwasserstoff mehr im Apparate befindet. Man löst die Verbindung zwischen der Vorlage *c* und den Erlenmeyerkolben und zwischen diesen selbst, indem man den Stopfen des ersten Kölbchens herauszieht, löscht die noch brennende Flamme aus, trennt die Vorlage von dem Entwickelungskolben und schließt zuletzt den Kohlensäureentwickelungsapparat und den Kühlwasserzufluß.

Bei dem Schulteschen Apparate, wo kein Kohlensäurestrom benutzt wird, muß man noch mehr Aufmerksamkeit darauf verwenden, daß die Flüssigkeiten nicht zurücksteigen; auch ist ein längeres Sieden erforderlich, um das sich im Entwickelungskolben noch befindende Schwefelwasserstoffgas mit den sich reichlich entwickelnden Säuredämpfen fortzuführen. Ich gebe hier das, was Schulte über den letzten Teil des Versuches mitteilt, wortgetreu wieder: Kommen bei einer Flammenhöhe von etwa $3^1/_2$ cm die Gasblasen nur noch höchst selten oder gar nicht mehr, so gilt es, die letzten Reste von Schwefelwasserstoff nebst den Gasen aus dem Auflösungskolben vollständig auszutreiben. Zu diesem Zwecke erhöhe man die weiße Gasflamme auf etwa 7 bis 8 cm, führe ihr dann so viel Luft zu, daß sie nur oben noch etwas weiß brennt, und öffne nun, der Vorsicht wegen, am Glockentrichter den Hahn *B*, damit bei etwaigem Luftzug auf dem Arbeitstische und einer zufälligen Abkühlung des erhitzten Kolbens die Flüssigkeiten aus den Gefäßen *E* und *F* nicht zurücksteigen können, anderenfalls wäre der Versuch als mißlungen zu betrachten. Die Eisenlösung gerät nun in recht deutliches, doch mäßiges Sieden, es wird bald die Gasentbindungsröhre warm, und nach etwa 3 Minuten wird sich auch die Schutzkugel *J* warm anfühlen. Von diesem Zeitpunkte an lasse man die Eisenlösung noch 5 Minuten kochen, im ganzen also annähernd 8 Minuten. Nun überzeuge man sich, daß der Hahn *B* offen ist, und schiebe dann den Bunsenbrenner *C* unter die Waschflasche *E*, damit auch diese ins Sieden geraten kann. Hierauf drehe man den Dreiwegehahn *D* sofort quer, damit der Inhalt der Waschflasche nicht mehr zurücksteigen kann. Wieder nach etwa 3 Minuten wird auch dieser in mäßiges Sieden geraten sein und sich die Schutzkugel bei *H* etwas warm anfühlen. Ist dieser Zustand erreicht, so lasse man den Inhalt der Waschflasche *E*, welche nun annähernd 10 proz. Salzsäure enthält, ebenfalls noch annähernd 5 Minuten mäßig sieden, wobei der Inhalt der Vorlage *F* stark erwärmt wird, was keines-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0147-1 DFG

wegs schadet, da nur 15 bis 20 g Wasserdämpfe mit annähernd 0,02 g Chlorwasserstoff übergehen. Ist die Acetatlösung nebst dem Cadmiumsulfid fast siedend heiß geworden, und ist sie in dem Ansatz *G* etwa 2 bis $2^1/_2$ cm gestiegen, so kann man auch ohne den Gebrauch einer Uhr annehmen, daß die letzten Spuren von Schwefelwasserstoff aus dem Waschwasser ausgetrieben sind. Man hebt nun die Glasröhre *HF* nebst dem Gummistopfen aus der Vorlage heraus, streift bei *H* den Kautschukschlauch ab, schiebt den Bunsenbrenner beiseite und sieht nun den Auflösungs- und Kochprozeß als beendet an.

Nunmehr gibt man zu dem Inhalte der Erlenmeyerkölbchen je 5 bis 6 ccm der Kupfersulfatlösung [1]). War in der zweiten Flasche kein Niederschlag bemerkbar, so begnügt man sich, nur die erste Flasche mit dem Zusatz zu versehen. Es entsteht schwarzes Kupfersulfid [2]), welches auf ein kleines, aschefreies Filter [3]) gebracht und mit warmem Wasser rasch ausgewaschen wird, bis das Durchlaufende von Schwefelwasserstoffwasser nicht mehr gefärbt wird. Nun entfernt man das Filter mit dem feuchten Niederschlag aus dem Trichter, drückt es zwischen den Fingern flach zusammen, legt es in einen zuvor gewogenen, wagerecht gelegten Platintiegel (so daß es auf dessen innere Wandfläche zu liegen kommt) und erhitzt zunächst mit ganz kleiner Flamme, bis keine brenzligen Gase mehr entweichen und das Papier verkohlt ist. Alsdann steigert man die Temperatur bis zur Rotglut, während der Tiegeldeckel schräg dagegen liegt, um die Kohle zu verbrennen; schließlich stellt man den Tiegel aufrecht, legt den Deckel auf und gibt eine halbe Minute lang stärkste Hitze, um etwa gebildetes Kupfersulfat zu zerstören. Es hinterbleibt CuO, welches nach dem Erkalten gewogen wird. Ein Gewichtsteil CuO entspricht 0,4028 Gewichtsteilen Schwefel.

γ) Die maßanalytische Schwefelbestimmung. Wesen des Verfahrens. Wie bei dem unter *β*) bezeichneten Verfahren wird das Eisen in Salzsäure gelöst, wobei die vorhandenen Sulfide zerlegt werden, der sich entwickelnde Schwefelwasserstoff aber, wie unter *β*), in Cadmiumacetlösung [4]) aufgefangen wird. Das gebildete Schwefelcadmium wird

[1]) Sitzen an dem in die Lösung eintauchenden Glasrohre Teilchen des Niederschlags, so entfernt man sie mit einer Federfahne, nachdem sie mit ein wenig Kupfersulfatlösung benetzt sind.

[2]) Die bei der Umsetzung in Betracht kommenden Gleichungen lauten:

$$CdS + CuSO_4 = CuS + CdSO_4$$
$$Cd(H_3C_2O_2)_2 + H_2SO_4 = CdSO_4 + 2H_4C_2O_2.$$

[3]) Steht ein solches nicht zur Verfügung, so laugt man ein gewöhnliches Filter mit heißer verdünnter Salzsäure und Wasser aus.

[4]) Vielfach findet man, daß das Cadmiumacetat durch das billigere Zinkacetat zum großen Teil ersetzt ist (z. B. 20 g Zinkacetat + 5 g Cadmiumacetat); bisweilen verwendet man auch ammoniakalische Lösungen von Cadmiumacetat („Stahl und Eisen" 1906, S. 801) oder Zinkchlorid. Diese letzteren Lösungen bieten aber keinerlei Vorteile, sofern man nicht ohne die mit Wasser gefüllte Vorlage *E* (S. 131) arbeitet und befürchten muß, daß Säuredämpfe in die Lösungen gelangen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0148-6 DFG

nun durch Salzsäure zersetzt und der entstehende Schwefelwasserstoff jodometrisch gemessen. Die Reaktionsgleichung lautet:

$$H_2S + 2\,J = 2\,HJ + S.$$

Die Jodlösung bereitet man, indem man 7,928 g Jod, das doppelt sublimiert und vor der Verwendung einen oder mehrere Tage lang über konzentrierter Schwefelsäure im Exsikkator getrocknet wurde, unter Zusatz von 25 g Jodkalium in möglichst wenig Wasser unter Umschütteln löst und diese Lösung auf genau 1 Liter mit Wasser verdünnt. 1 ccm dieser Lösung entspricht 0,001 g Schwefel.

Die zum Rücktitrieren des überschüssigen Jods erforderliche Thiosulfatlösung bereitet man, indem man 15,526 g chemisch reines Natriumthiosulfat in 1 Liter Wasser löst, das zuvor durch Auskochen von Kohlensäure befreit worden ist. Die Lösung ist so aufzubewahren, daß sie keine Kohlensäure wieder aufnehmen kann. Nur so ist es möglich, sie einigermaßen haltbar zu machen. 1 ccm dieser Lösung entspricht 1 ccm Jodlösung [1]).

Ausführung der Bestimmung. Wie auf den Seiten 132 bis 134 beschrieben, wird auch hier der bei der Zersetzung des Eisens durch Salzsäure sich entwickelnde Schwefelwasserstoff in Cadmiumacetatlösung aufgefangen. Nach beendeter Zersetzung und vollständiger Überführung des Schwefelwasserstoffes in die mit der Acetatlösung beschickte Vorlage gibt man zu dem Inhalte der letzteren 10 ccm der Jodlösung (für gewöhnliche Fälle ist diese Menge stets ausreichend), darauf 50 ccm verdünnte Salzsäure (1 Vol. Säure von 1,124 spez. Gew. und 1 Vol. Wasser). Dadurch wird das Schwefelcadmium zersetzt, der sich bildende Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von fein verteiltem Schwefel durch Jod oxydiert. Dann gibt man Stärkelösung [2]) hinzu und aus einer Bürette tropfenweise die erwähnte Natriumthiosulfatlösung, bis die blau gefärbte Acetatlösung farblos geworden ist. Der Verbrauch an Thiosulfatlösung entspricht ohne weiteres dem Überschuß an Jodlösung. Dieser ist von der gesamten zugesetzten Menge abzuziehen, die Differenz aber mit 0,001 zu multiplizieren, um den Schwefelgehalt, in Gramm ausgedrückt, zu finden [3]).

---

[1]) Über eine möglicherweise erforderliche Reinigung des käuflichen Jods und Natriumthiosulfats siehe Winkler-Brunck, Praktische Übungen in der Maßanalyse, 4. Aufl., Leipzig 1910. — Ich habe indessen mit den Handelsprodukten, ohne sie weiter zu reinigen, stets gute Ergebnisse bekommen. — Man kann natürlich die Lösungen auch entsprechend verdünnter nehmen, was allerdings da, wo täglich viele solcher Bestimmungen ausgeführt werden, wegen des großen Verbrauchs an Maßflüssigkeit nicht rätlich erscheint.

[2]) Siehe S. 21, Fußanmerkung.

[3]) Manche Chemiker empfehlen, den Niederschlag von Schwefelcadmium abzufiltrieren, Filter und Niederschlag in das Kölbchen zurückzubringen und nun das jodometrische Bestimmungsverfahren anzuwenden, in Hinsicht darauf, daß bei der oben beschriebenen Ausführungsweise das Jod

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0149-5 DFG

Die im Kolben *a* zurückbleibende Lösung läßt sich mit Vorteil zur Bestimmung des Kupfers, Antimons, Arsens nach dem unter g) beschriebenen Verfahren benutzen [1]).

f) Die Bestimmung des Arsens. Wesen des Verfahrens. Durch Lösen des Eisens in Salpetersäure wird das Arsen in Arsensäure übergeführt. Zur Verjagung der überschüssigen Salpetersäure und Zerstörung der Nitrate dampft man zur Trockne, glüht den Rückstand, worauf man ihn in Salzsäure löst und das Arsen wie bei Erzuntersuchungen bestimmt.

Sollen außer Arsen auch Kupfer und Antimon bestimmt werden, so kann man auch sämtliche Bestimmungen nach dem unter g) beschriebenen Verfahren vereinigen.

Ausführung der Bestimmung. Man löst 10 g Eisen in 120 ccm Salpetersäure unter den auf S. 81 erwähnten Vorsichtsmaßregeln, spült die Lösung in eine Porzellanschale, dampft auf dem Sandbade zur Trockne und erhitzt den Rückstand wie bei der Siliciumbestimmung (S. 107) auf einer glühenden Platte mindestens 30 Minuten lang. Nachdem die Schale abgekühlt ist, fügt man 80 ccm Salzsäure (1,19 spez. Gw.) zu dem Rückstande, erwärmt damit längere Zeit unter öfterem Zusatz kleiner Mengen Kaliumchlorat [2]) und verfährt dann weiter nach Seite 48.

g) Die Bestimmung des Kupfers, Antimons (Arsens). War eine gewichtsanalytische Schwefelbestimmung nach dem unter e) beschriebenen Verfahren vorgenommen, so benutzt man die im Kolben hinterbleibende, alles Eisen als Chlorür enthaltende Lösung zur Bestimmung der in der Überschrift genannten Körper; im anderen Falle löst man 10 bis 15 g des zu untersuchenden Eisens in Salzsäure von 1,124 spez. Gew. (5 ccm auf je 1 g Eisen) unter tunlichstem Abschluß der Luft und unter Erhitzung bis zum Sieden auf [3]). Die Lösung ver-

---

auf oxydable, gelöste Gase, wie Kohlenwasserstoffe und Phosphorwasserstoffe, einwirken könnte. Ich habe indessen gefunden, daß, wenigstens bei dem Arbeiten mit einer sauren Acetatlösung, die Werte um höchstens 0,002 Proz. gegen die gewichtsanalytische Bestimmung zu hoch ausfallen, der Fehler demnach zu gering ist, um die Aufgabe jener einfacheren Arbeitsweise zu veranlassen. („Stahl und Eisen" 1906, S. 799.)

[1]) Man muß allerdings bedenken, daß sich ein Teil des Arsens in der Vorlage befindet, während ein anderer Teil als Arsenwasserstoff entwichen ist.

[2]) Um einer vorzeitigen Verflüchtigung des Arsens vorzubeugen.

[3]) Will man auch den Arsengehalt genau bestimmen, so darf man die Flüssigkeit nicht stark erhitzen, damit sich kein $AsCl_3$ verflüchtigt. Um die entweichenden Mengen von AsH_3 zu gewinnen, kann man hinter dem Auflösungskolben ein mit einer Verjüngung versehenes Rohr aus schwer schmelzbarem Glas anschließen (ähnlich wie beim Marshschen Apparat); wird nun das Rohr an der Stelle, wo es in die Verjüngung übergeht, mit einer Flamme erhitzt, so scheidet sich hier der Arsenspiegel ab. Man löst ihn in

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0150-6 DFG

dünnt man mit ungefähr der gleichen Menge Wasser, worauf man, ohne zu filtrieren, Schwefelwasserstoff einleitet. Nunmehr wird filtriert, der Rückstand mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser ausgewaschen und in ein Becherglas gespritzt. Das Filter wird eingeäschert (am besten nach vorherigem Tränken mit Ammoniumnitratlösung) und die Asche ebenfalls in das Becherglas gebracht. Man fügt etwa 10 ccm Salzsäure (1,124 spez. Gew.) und ungefähr 1 g Kaliumchlorat hinzu, erwärmt damit längere Zeit in mäßiger Temperatur und verdampft zur Abscheidung der Kieselsäure die Lösung in einer Porzellanschale zur Trockne. Eine Verflüchtigung von Chlorarsen ist nicht zu fürchten, sofern man eine angemessene Menge Kaliumchlorats zugesetzt hatte; ist der Chlorgeruch verschwunden, so kann man zur völligen Sicherheit noch ab und zu ein Körnchen Kaliumchlorat während des Eindampfens zufügen. Den trockenen Rückstand befeuchtet man mit Salzsäure, erwärmt gelinde, setzt Wasser zu und filtriert die Kieselsäure nebst dem etwa zurückgebliebenen Kohlenstoff (Graphit) ab. Aus der Lösung fällt man nun entweder alle drei zu bestimmenden Metalle durch Schwefelwasserstoff, um dann das Kupfer vom Antimon und Arsen durch das auf S. 72 beschriebene Verfahren zu trennen, oder man versetzt die Lösung mit Kalilauge in geringem Überschuß, dann mit Schwefelnatrium und erwärmt, wodurch Kupfer nebst etwa anwesenden kleinen Mengen Eisens gefällt wird, während die anderen beiden Metalle gelöst bleiben. Das Kupfer wird in Salpetersäure gelöst, die Salpetersäure durch Eindampfen mit Salzsäure verjagt, dann das Kupfer aus der sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt und, wie auf S. 74 angegeben ist, bestimmt. Zur Bestimmung des Antimons und Arsens säuert man die alkalische Lösung in einem Becherglase mit Salzsäure an, ohne einen großen Überschuß davon zu benutzen, läßt 24 Stunden absitzen, filtriert die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ab, ohne ihn aufzurühren, spritzt Teilchen des Niederschlages, welche auf das Filter gelangt sein sollten, in das Becherglas zurück, fügt, ohne den Niederschlag weiter auszuwaschen, Salzsäure und einige Körnchen Kaliumchlorat hinzu und erhitzt auf dem Sandbade, wobei man, wenn der Geruch nach Chlor verschwunden sein sollte, abermals etwas Kaliumchlorat zusetzt. Bilden sich hierbei dickere Klumpen zusammengeballten Schwefels, so zerdrückt man sie mit einem Glasstabe und filtriert schließlich durch ein kleines Filter den Schwefel ab. Die Lösung, welche noch deutlich nach Chlor riechen muß, und deren Menge nur wenige Kubikzentimeter betragen darf, widrigenfalls sie

---

warmer Salpetersäure, dampft die Lösung zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit wenigen Tropfen Salzsäure, löst in Wasser und vereinigt die Lösung mit der Hauptlösung. — Jedenfalls ist diese Arbeitsweise einfacher, als wenn man in Salpetersäure löst, eindampft, glüht, mit Salzsäure aufnimmt, filtriert, mit schwefliger Säure reduziert, einen Überschuß davon ververjagt und mit Schwefelwasserstoff fällt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0151-2 DFG

durch fernere Erwärmung einzuengen ist, wird mit etwas Weinsäure, dann mit Ammoniak in ziemlich starkem Überschuß versetzt, wobei kein Niederschlag entstehen darf. Schließlich fügt man Ammonmagnesiumchloridlösung hinzu, läßt 24 Stunden stehen, ohne zu erwärmen, bringt den entstandenen Niederschlag von Ammonmagnesiumarseniat auf ein möglichst kleines Filter, wäscht mit ammoniakhaltigem Wasser aus, trocknet, entfernt den Niederschlag soviel wie möglich vom Filter, löst die Reste vom Filter in warmer Salpetersäure, indem man einen gewogenen Porzellantiegel unter den Trichter stellt, dampft den Tiegelinhalt zur Trockne und bringt nun auch die Hauptmenge des Niederschlages hinein. Jetzt wird zunächst nur im Luftbade auf etwa 130° C, dann 2 Stunden lang auf einem Sandbade, hierauf stärker auf einer Eisenplatte, schließlich über der freien Flamme allmählich bis zum Glühen erhitzt. Der Rückstand besteht aus Magnesiumarseniat mit 48,72 v. H. Arsen.

Die von dem Arsenniederschlag ablaufende Flüssigkeit wird mit Salzsäure angesäuert, worauf man das Antimon, wie auf S. 73 angegeben ist, bestimmt.

In welcher Weise das Verfahren sich vereinfacht, wenn Kupfer allein bestimmt werden soll, ergibt sich ohne weiteres aus der Beschreibung. Der Fall, daß Antimon und Arsen überhaupt nicht zugegen sind — wodurch das Verfahren eine fernere Vereinfachung erfahren würde — ist selten, und daher verdienen diejenigen Verfahren, bei welchen auf die Anwesenheit jener Körper keine Rücksicht genommen ist, wenig Vertrauen.

h) Die Bestimmung des Chroms. Chrom findet sich in kleinen Mengen in manchen Roheisensorten, zumal im grauen Roheisen; außerdem in einem Gehalte bis zu 2 v. H. oder etwas darüber im Chromstahl, dem es absichtlich zugesetzt wird. Einen Gehalt von 30 v. H. Chrom oder noch mehr besitzen die Eisenchromlegierungen, welche zur Bereitung des Chromstahls benutzt werden.

Neben dem Chrom findet sich häufig in den Werkzeugstählen Wolfram in Gehalten von 4 bis 30 v. H., zuweilen Vanadin im Roheisen (bis 0,2 v. H.) und Stahl (bis 2 v. H. und mehr); auch Molybdän tritt neben Chrom im Stahl auf. Das Verfahren der Chrombestimmung ist verschieden, je nachdem diese Körper anwesend sind oder nicht.

Chrombestimmung bei Abwesenheit von Wolfram, Vanadin und Molybdän. Wesen des Verfahrens. Der Chromgehalt wird durch starke Oxydationsmittel in Chromsäure übergeführt, welche sich maßanalytisch nach Seite 55 bestimmen läßt. Die Oxydation kann auf trockenem Wege durch Schmelzen mit Natriumsuperoxyd oder in schwefelsaurer Lösung mit Hilfe von Ammoniumpersulfat bewirkt werden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0152-7 DFG

Ausführung der Bestimmung. Oxydation auf trockenem Wege. Von Chromstahl mischt man 1 bis 1,5 g möglichst feine Späne mit 8 bis 10 g Natriumsuperoxyd, von hochhaltigen Eisenchromlegierungen, welche zuvor im Stahlmörser zu einem feinen Pulver zerkleinert werden, 0,2 g mit 2 bis 3 g Natriumsuperoxyd, um dann wie bei Erzuntersuchungen (S. 56) im Porzellantiegel zu schmelzen. Allerdings bedarf es, um die gröberen Stahlspäne vollkommen aufzuschließen, einer längeren und den Tiegel gleichmäßig erwärmenden Erhitzung, die sehr gut von einem Muffelofen geliefert wird. Man stellt den Tiegel aber nicht gleich an die heißeste Stelle des Ofens, sondern rückt ihn nach und nach bis dahin vor. Nach halbstündigem Verweilen des Tiegels an dieser Stelle sind auch ziemlich grobe Späne vollkommen aufgeschlossen. Um ein Durchfressen der Tiegelwände während der langen Erhitzung zu verhüten, habe ich mich mit Erfolg der dickwandigen, gepreßten hessischen Tontiegel Nr. III und Nr. IV der Tonwarenfabrik in Muldenhütten bei Freiberg bedient, die sehr billig sind und mehrere Schmelzungen aushalten.

Nach dem Erkalten des Tiegels löst man die Schmelze in heißem Wasser und verfährt weiter, wie auf Seite 56 angegeben ist.

Oxydation mit Ammoniumpersulfat. Von Chromstahl löst man je nach dem Chromgehalt 1 bis 5 g (meist sind 2 g angemessen) in 20 bis 30 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Vol. konz. Säure + 3 Vol. Wasser), von reichen Eisenchromlegierungen 0,2 g in konzentrierter Schwefelsäure auf. Die im Erlenmeyerkolben von 500 bis 600 ccm Inhalt befindliche Lösung verdünnt man mit gewöhnlichem Wasser auf etwa 200 ccm, setzt ferner 100 ccm der auf S. 39 genannten Ammoniumpersulfatlösung hinzu und erhitzt zum Sieden. Das Sieden ist $^3/_4$ Stunden fortzusetzen, um das Persulfat völlig zu zersetzen. Sollte bei einem etwas hohen Mangangehalte des Stahles eine Trübung der Flüssigkeit, verursacht durch die Bildung von Mangansuperoxydhydrat, eintreten, so ist die Flüssigkeit zu filtrieren [1]). Ist aber infolge der Bildung von Übermangansäure die Flüssigkeit etwas rötlich gefärbt, so kann man ohne Nachteil für die Chrombestimmung durch Zusatz weniger Tropfen Salzsäure zu der heißen Lösung die Übermangansäure reduzieren. Man muß alsdann noch wenige Minuten zur Vertreibung des Chlors erhitzen.

Man kühlt nach beendigtem Kochen die Lösung gut ab, setzt 20 bis 50 ccm Eisenvitriollösung hinzu, je nach dem Chromgehalt, und verfährt, wie S. 56 angegeben ist.

Nach Philips setzt man bei Stahluntersuchungen, um die Oxydation zu beschleunigen, das ganze Mangan aber in die höchste Oxydationsstufe, die Übermangansäure, überzuführen, die leichter durch Salzsäure

[1]) Der Niederschlag ist möglicherweise zur Manganbestimmung nach S. 37 und 112 zu benutzen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0153-3 DFG

zu reduzieren ist als das Superoxyd, als Katalysator Silbernitrat zu der Lösung (vgl. S. 114), nach vollzogener Oxydation aber Salzsäure, welche sowohl die Übermangansäure reduziert als auch eine sofortige Zersetzung des Persulfats herbeiführt. Die Bestimmung wird dadurch nicht unwesentlich abgekürzt, in ihrer Genauigkeit aber nicht beeinträchtigt, woran man bei einem Zusammentreffen der Chromsäure mit der Salzsäure denken könnte. Bei der großen Verdünnung der Salzsäure ist ein Einfluß nicht wahrzunehmen.

Ausführung nach Philips. Man löst je nach dem voraussichtlichen Chromgehalt 2 bis 5 g in einen Erlenmeyerkolben von 500 ccm Inhalt in 20 bis 30 ccm verdünnter Schwefelsäure auf, fügt, wenn sich kein Wasserstoff mehr entwickelt, 10 ccm Silbernitrat- (S. 115) und 100 ccm Ammoniumpersulfatlösung (S. 112) hinzu, verdünnt, wenn nötig, auf 150 bis 200 ccm und kocht. Nach kurzem Kochen setzt man 10 ccm Salzsäure 1 : 1 hinzu, kocht, bis der Chlorgeruch verschwunden ist, kühlt ab, fügt 20 ccm Eisenvitriollösung (S. 110) hinzu, schüttelt um und gießt den Inhalt des Kolbens in eine große $1^1/_2$ bis 2 Liter fassende Porzellanschale aus. Hier verdünnt man mit 1 Liter Wasser, versetzt mit 25 ccm Mangan-Phosphorsäurelösung (S. 30) und titriert mit Chamäleonlösung. Berechnung des Chroms wie S. 55.

Chrombestimmung bei Anwesenheit von Wolfram. Verfahren nach von Knorre[1]). Seinem Wesen und seiner Ausführung nach stimmt es mit dem auf S. 139 beschriebenen bis auf geringfügige Unterschiede überein. Man löst 1 g des zu untersuchenden Stahls in 20 ccm Schwefelsäure (1 Vol. konz. Säure + 3 Vol. Wasser), bis keine Wasserstoffentwickelung mehr wahrzunehmen ist. Dann wird mit 5 ccm Salpetersäure von 1,2 spez. Gew. oxydiert und so lange erhitzt, bis das ganze ungelöst gebliebene Wolfram in Wolframsäure umgewandelt ist. Nun kühlt man ab, gibt vorsichtig konz. Kali- oder Natronlauge bis zur alkalischen Reaktion hinzu, wonach alle Wolframsäure sich in Lösung befindet, und darauf 10 ccm Natriumphosphatlösung[2]). Nunmehr säuert man wieder mit 25 ccm verdünnter Schwefelsäure an, setzt 100 ccm Ammoniumpersulfatlösung (S. 112) oder 6 g festes Salz hinzu und verdünnt erforderlichenfalls auf 200 bis 250 ccm. Dann handelt man genau nach S. 139. Filtrieren der Lösung oder Reduzieren mit Salzsäure ist fast niemals nötig, weil Chrom-Wolframstähle nur unbedeutende Mengen Mangan zu enthalten pflegen.

Die Ausführung nach Philips (S. 139) ist hier nicht am Platze, da sie regelmäßig zu hohe Ergebnisse liefert.

---

[1]) „Stahl und Eisen" 1907, S. 1251.

[2]) Dieser Zusatz bezweckt, die Wolframsäure bei dem nachfolgenden Ansäuern in Lösung zu halten; es bildet sich die komplexe Phosphor-Wolframsäure.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0154-9 DFG

Verfahren von Hinrichsen[1]). Wesen des Verfahrens. Es beruht auf der von Berzelius angegebenen Fällung der Wolframsäure durch Mercuronitrat in neutraler oder schwach alkalischer Lösung, wobei gleichzeitig die Chromsäure als Quecksilberchromat gefällt wird. Quecksilberwolframat und -chromat gehen beim Glühen in Wolframsäure und Chromoxyd über, welche gemeinsam gewogen werden. Chrom wird alsdann nach voraufgehendem, oxydierendem Schmelzen in bekannter Weise maßanalytisch bestimmt, die Menge der Wolframsäure aber aus der Differenz berechnet.

Ausführung der Bestimmung. Man schmelzt, wie auf S. 139 angegeben, 1 bis 1,5 g Stahlspäne mit Natriumsuperoxyd in einem dickwandigen eisernen Tiegel, filtriert die mit heißem Wasser ausgelaugte Schmelze und neutralisiert die filtrierte Lösung so gut wie möglich mit Salpetersäure mit Hilfe der Tüpfelprobe auf Lackmuspapier. Dann verdünnt man nötigenfalls auf 600 ccm, erhitzt zum Sieden und fällt mit 2 bis 3 g Mercuronitrat, das man zuvor in einem Reagenzglase in möglichst wenig Wasser unter Erwärmen gelöst hatte[2]). Dann wird filtriert, mit heißem Wasser ausgewaschen, das Filter aber mit dem Niederschlage noch feucht in einen gewogenen Tiegel gebracht, vorsichtig getrocknet und unter einem Dunstabzuge geglüht, zunächst mäßig, schließlich aber sehr stark. Nach dem Erkalten wird der aus Wolframsäure und Chromoxyd bestehende Rückstand gewogen. Vorsichtshalber sollte man jedoch eine Prüfung auf Kieselsäure durch Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure im Platintiegel vornehmen (S. 108).

Der gewogene Rückstand wird nun mit Natriumsuperoxyd geschmolzen (bei Benutzung eines Platintiegels mit Soda und Pottasche unter Zusatz ganz geringer Mengen (!) von Salpeter), die alkalische Lösung der Schmelze mit Natriumphosphatlösung[3]) versetzt und nun das Chrom nach S. 56 bestimmt. Der Wolframgehalt wird aus der Differenz berechnet.

Chrombestimmung bei Anwesenheit von Vanadin. Wesen des Verfahrens. Man trennt Chrom und Vanadin vom Eisen und Mangan durch Baryumcarbonat, Chrom vom Vanadin durch Ammoniak nach Zusatz von Ammoniumphosphat und bestimmt dann das Chrom maßanalytisch, wie vorstehend beschrieben.

---

[1]) „Stahl und Eisen" 1907, S. 1418. — Mitteil. aus dem Königl. Materialprüfungsamte zu Groß-Lichterfelde-West 1907, S. 308.

[2]) Manche Chemiker verfahren dabei anders: Sie fällen mit einer Mercuronitratlösung, die durch Auflösen des Salzes in Wasser und Salpetersäure hergestellt ist, geben dann aber Ammoniak hinzu, bis der Niederschlag soeben dunkelbraun bis schwarz wird.

[3]) Siehe S. 140, Anmerkung.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0155-5 DFG

Ausführung der Bestimmung. Man löst von Roheisen 10 g, von Stahl 2 bis 5 g, von chromreichen Legierungen 0,3 g in einem Erlenmeyerkolben in verdünnter Salzsäure (auf jedes Gramm Einwage 5 ccm Salzsäure von 1,12 spez. Gew. und 5 bis 10 ccm Wasser), kocht einige Zeit, bis alle Gasentwickelung aufgehört hat, verdünnt dann mit Wasser auf die anderthalbfache bis doppelte Menge, läßt erkalten, setzt, ohne zu filtrieren, vorsichtig Baryumcarbonat in geringem, aber deutlich erkennbarem Überschuß hinzu, füllt die Flasche bis zum Halse mit destilliertem Wasser, verkorkt sie und läßt mindestens 24 Stunden stehen. Mit einem Heber zieht man alsdann die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit ab, worauf man das übrige filtriert, den Niederschlag mit kaltem Wasser auswäscht und trocknet. Das Filter wird eingeäschert, der Niederschlag nebst der Asche mit 5 bis 10 g eines Gemisches aus 1 Teil Salpeter und 15 Teilen Natriumcarbonat verrieben und im Platintiegel geschmolzen [1]). Nach dem Erkalten behandelt man die Schmelze mit heißem Wasser, filtriert die entstehende Lösung von dem Rückstande ab, verdampft sie zur Reduktion der Chromsäure mit Salzsäure und Alkohol zur Trockne, löst den Rückstand nach Zusatz von etwas Salzsäure in Wasser, fügt einige Körnchen Kaliumchlorat zu der Lösung und kocht damit, um die etwa entstandenen niedrigeren Oxydationsstufen des Vanadins wieder in Vanadinsäure zu verwandeln. Nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniumphosphatlösung (um zu verhindern, daß Vanadinsäure mit dem Chromoxyd ausfalle) fällt man das Chromoxyd in Siedehitze durch Ammoniak [2]). Nachdem man den Niederschlag filtriert und einige Male mit heißem Wasser ausgewaschen hat, trocknet man ihn, äschert das Filter ein, schmelzt den Rückstand samt der Filterasche mit 2 bis 3 g Natriumsuperoxyd und bestimmt das Chrom maßanalytisch.

Das Vanadin findet sich in der ammoniakalischen, vom Chromoxyd ablaufenden Lösung. Soll auch dieses bestimmt werden, so fügt man einige Kubikzentimeter gelblichen Schwefelammons zu, wobei die Lösung sich rot färbt, dann vorsichtig Essigsäure, bis sie ganz schwach sauer ist, und läßt sie mindestens 24 Stunden in einem verkorkten Kolben stehen. Braunes Vanadinsulfid fällt aus. Man filtriert, wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, glüht in einem schräg stehenden Platintiegel und wägt den Rückstand als Vanadinsäureanhydrid mit 56,14 v. H. Vanadin.

Chrombestimmung bei Anwesenheit von Molybdän. Wesen des Verfahrens. Man scheidet zunächst das Molybdän aus der salz-

[1]) Bei der Untersuchung graphitreichen Roheisens ist es erforderlich, durch zuvoriges Glühen des Niederschlages den Graphit tunlichst vollständig zu verbrennen.

[2]) Bei der Untersuchung phosphorreichen und chromarmen Roheisens genügt schon der Phosphorgehalt der Lösung allein zur Bindung des Chroms, ohne daß ein Zusatz von Ammoniumphosphat erforderlich ist.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0156-0 DFG

sauren Lösung durch Schwefelwasserstoff ab und bestimmt dann das Chrom maßanalytisch, nachdem es aus der Lösung gefällt und mit Natriumsuperoxyd geschmolzen ist.

Ausführung der Bestimmung. Man löst 2 g Stahl (nur in diesem kommen beide Metalle zusammen vor) in 10 ccm Salzsäure, verdünnt mit Wasser auf die doppelte und dreifache Menge, leitet anhaltend Schwefelwasserstoff ein, erwärmt bis nahe zum Sieden, leitet nochmals ein, läßt den Niederschlag sich absetzen, filtriert einen Teil der darüber stehenden Flüssigkeit und prüft durch abermaliges Einleiten von Schwefelwasserstoff und Erhitzen, ob alles Molybdän ausgefallen ist. Wenn das nicht der Fall ist, wie es häufig vorkommt, muß die ganze Flüssigkeit nochmals mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Verfahren so oft wiederholt werden, bis man sich überzeugt hat, daß kein Molybdän mehr in Lösung sich befindet. Man filtriert alsdann und wäscht mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, dem man einige Tropfen Salzsäure zugesetzt hat. Die Lösung wird zur Verjagung des Schwefelwasserstoffgehalts anhaltend gekocht, dann mit 20 ccm Salzsäure von 1,124 spez. Gew. und 2 ccm Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. versetzt und abermals einige Zeit gekocht, damit alles Eisenchlorür in Chlorid umgewandelt werde. Nachdem man sich durch Prüfung eines Tropfens der Lösung überzeugt hat, daß kein Chlorür mehr vorhanden ist, engt man sie auf etwa 10 ccm ein, entfernt durch das Ätherverfahren (S. 58) die Hauptmenge des Eisens, verjagt den Äther durch Eindampfen, löst den Rückstand, nachdem er mit etwas Salzsäure befeuchtet wurde, in Wasser, fällt, ohne zu filtrieren, das Chrom in Siedhitze durch Ammoniak, filtriert, wäscht den Niederschlag mit heißem Wasser aus, trocknet, äschert das Filter ein, verreibt den Niederschlag mit etwa 2 g Natriumsuperoxyd, schmelzt im Porzellantiegel und verfährt, wie auf S. 56 beschrieben.

Will man auch den Gehalt des Stahls an Molybdän bestimmen, ohne eine besondere Probe hierfür zu verwenden, so spritzt man den durch Schwefelwasserstoff erhaltenen Niederschlag in eine Porzellanschale, äschert das Filter ein, vereinigt die Asche mit dem Niederschlag, fügt 15 ccm Salpetersäure von 1,18 spez. Gew. und 10 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu und dampft so lange ein, bis dicke, weiße Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen. Nachdem man den Rückstand in einen Erlenmeyerkolben von 600 ccm Inhalt gespült hat, verfährt man zur maßanalytischen Bestimmung des Molybdäns, wie unter m) beschrieben ist.

i) Die Bestimmung des Nickels (Kobalts) nach O. Brunck [1]). Kleine Mengen Nickel und auch Kobalt (weniger als 0,1 v. H.) finden

[1]) „Stahl und Eisen" 1908, Nr. 9. — Über ein anderes sehr genaues Verfahren siehe Chemikerztg. 1909, S. 411.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0157-6 DFG

sich in zahlreichen Eisensorten, ohne jedoch eine Bedeutung für deren Verwendbarkeit zu besitzen; ein größerer, absichtlich zugesetzter Nickelgehalt (bis 5 v. H.) wird im Nickelstahl angetroffen.

Wesen des Verfahrens. Das Nickel wird in neutraler oder schwach ammoniakalischer Lösung mit Hilfe von Dimethylglyoxim abgeschieden. Das sich bildende Nickeloxim wird bei 110 bis 120° C getrocknet und nach dem Erkalten gewogen; es enthält gemäß der Zusammensetzung $C_8 H_{14} N_4 O_4 Ni$ 20,31 v. H. Nickel [1]).

Ausführung der Bestimmung. Man löst in einem Becherglase von 400 bis 500 ccm Inhalt 0,5 bis 0,6 g Stahlspäne in 15 bis 20 ccm Salzsäure und oxydiert nach beendigtem Lösen mit einigen Tropfen starker Salpetersäure. Man erhitzt so lange, daß der Geruch nach Chlor verschwunden ist, und verdünnt darauf auf etwa 300 ccm [2]). Alsdann fügt man 2 bis 3 g Weinsäure hinzu und macht die Flüssigkeit schwach ammoniakalisch, wobei sie völlig klar bleiben muß. Darauf säuert man wieder mit einigen Tropfen Salzsäure ganz schwach an, erhitzt bis nahe zum Sieden und fügt 20 ccm einer 1 proz. alkoholischen Lösung von Dimethylglyoxim hinzu. Sobald man nun wieder mit wenigen Tropfen Ammoniak schwach alkalisch gemacht hat, fällt der Niederschlag aus, der nach einer Stunde (bei den genauesten Bestimmungen nach 24 Stunden) abfiltriert wird. Das Filtrieren geschieht unter einer Saugpumpe. Den Niederschlag sammelt man in einem Neubauertiegel [3]) oder in Ermangelung eines solchen in einem Goochschen Porzellantiegel, der als Filtermaterial eine Schicht von fein gezupften Asbestfäden enthält [4]), wäscht fünf- bis sechsmal mit heißem Wasser aus und trocknet im Luftbade bei 110 bis 120° C. Bei

---

[1]) Es muß hier hervorgehoben werden, daß der Niederschlag völlig frei von Kobalt ist, daß Kobalt also nicht mitbestimmt wird. Der Einfluß, den die geringen Mengen davon hervorrufen können, ist aber für das Verhalten des Eisens so unbedeutend, daß man ihn vernachlässigen kann. Man kann jedoch auch, da das Kobalt zum größten Teile als Verunreinigung des Handelsnickels in das Eisen gelangt ist und sein Gehalt im Handelsnickel etwa 1 v. H. beträgt, ohne einen wesentlichen Fehler zu machen, die Menge des Kobalts gleich $^1/_{100}$ des Nickelgehaltes annehmen.

[2]) Wenn sich ein Niederschlag von Kieselsäure ausgeschieden hat, so ist die Lösung davon vor dem Verdünnen durch Filtrieren zu befreien, oder aber dadurch, daß man wenige Tropfen Flußsäure in die Lösung gibt.

[3]) Bekanntlich ein Platintiegel, dessen Boden siebartig durchlöchert ist, und der als Filtermaterial sehr fein zerteiltes Platin, sog. Platinmohr, enthält. In neuerer Zeit werden von Heraeus, Hanau, nach dem Vorschlage von Brunck Porzellantiegel mit einem Filter aus Platin hergestellt, die natürlich wesentlich billiger als Platintiegel sind und bei entsprechender Behandlung lange Zeit halten.

[4]) Über die Asbestschicht läßt man nach der Herstellung verdünnte warme Salzsäure und danach reines Wasser laufen. Vor der Filtration ist der Tiegel mit Asbestfilter im Luftbade bis zur Gewichtskonstanz zu trocknen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0158-2 DFG

Benutzung eines Neubauertiegels ist nach $^3/_4$stündigem Trocknen Gewichtskonstanz vorhanden, während bei Benutzung eines Goochschen Porzellantiegels mit Asbestfilter mehr als 2 Stunden dafür erforderlich sind. Aus dem Gewichte des Niederschlages berechnet sich das Nickel nach den anfangs gemachten Angaben. Das Verfahren zeichnet sich durch einen hohen Grad von Genauigkeit aus [1]).

k) Die Bestimmung des Titans. Im Roheisen, besonders in dem mit hoch erhitztem Winde in Kokshochöfen erblasenen grauen Roheisen findet sich nicht selten Titan in Gewichtsmengen bis zu 0,2 v. H. oder mitunter auch noch darüber. Absichtlich wird es bisweilen dem Gußeisen und dem Werkzeugstahl zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften zugesetzt.

Wesen des Verfahrens. Durch Behandlung des Eisens mit Salpetersäure wird Titansäure gebildet, welche sich leicht und vollständig in Salzsäure löst, solange Eisenchlorid in reichlichem Überschusse zugegen ist, aber unlöslich wird und sich dadurch von den übrigen Metallen trennen läßt, wenn man das Eisenchlorid durch Behandeln der Lösung mit Äther entfernt und die Lösung zur Trockne dampft.

Ausführung der Bestimmung. Man löst 10 bis 25 g Eisen in Salpetersäure und scheidet die Kieselsäure nebst dem Graphit wie bei der Siliciumbestimmung (S. 106) ab. Durch Behandeln des nach dem Verbrennen des Graphits hinterbleibenden Rückstandes mit Flußsäure im Platintiegel und Glühen kann man prüfen, ob etwas Titansäure zurückgeblieben ist. Die Lösung wird auf ungefähr 50 ccm eingeengt und in Teilen von je etwa 10 ccm, welche mit 40 ccm Salzsäure von 1,124 spez. Gew. versetzt werden, nach dem auf S. 58 beschriebenen Verfahren zweimal mit Äther geschüttelt. Man vereinigt alsdann die erhaltenen eisenarmen Flüssigkeiten (in welchen gewöhnlich ein Teil der Titansäure schon flockig ausgeschieden ist, nachdem durch die Entfernung des Eisenchlorids ihre Löslichkeit sich verringert hatte) und dampft zur Trockne. Der Rückstand wird mit Salzsäure befeuchtet, das Lösliche in Wasser gelöst, die Titansäure abfiltriert, ausgewaschen, geglüht und gewogen. Sie enthält 60,12 v. H. Titan.

Will man ganz sicher gehen, so kann man die von der Titansäure ablaufende Lösung nach dem Acetatverfahren behandeln und den Niederschlag wie bei Erzuntersuchungen auf Titansäure prüfen.

---

[1]) Der Preis des Dimethylglyoxims ist zurzeit noch etwas hoch: 1 g kostet bei E. Merck, Darmstadt, 0,40 M.; er dürfte aber erheblich sinken, wenn die Nachfrage größer wird. Man kann übrigens aus den im Neubauertiegel gesammelten Niederschlägen das Reagens wieder gewinnen. Vgl. darüber O. Brunck, Zeitschrift für angew. Chem. 1907, Heft 43, S. 1847. — Das Reinigen der Tiegel erfolgt durch Ausspülen und Durchsaugen von warmer, verdünnter Salzsäure und hinterher mit Wasser.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0159-0 DFG

l) Die Bestimmung des Wolframs. In den gewöhnlichen Eisensorten findet sich Wolfram selten und nur in Spuren; ein Gehalt bis zu 20 v. H. und noch etwas darüber wird dagegen im Wolframstahl angetroffen und ein noch höherer Gehalt in den zur Bereitung des Wolframstahls dienenden Eisenwolframlegierungen.

Häufig ist in den Werkzeugstählen neben Wolfram auch Chrom anzutreffen. Bei der Bestimmung des Wolframs muß man darauf Bedacht nehmen und, falls Chrom zugegen ist, das unter β) am Schluß angegebene Verfahren oder das beim Chrom erwähnte Verfahren von Hinrichsen anwenden.

α) Im Stahl, der bis 10 v. H. Wolfram enthält. Wesen des Verfahrens. Durch Lösen der Probe in Salpetersäure wird der Wolframgehalt in Wolframsäure umgewandelt, welche in Säuren unlöslich ist, von der sich ähnlich verhaltenden Kieselsäure aber durch Behandeln mit Flußsäure sich trennen läßt.

Ausführung der Bestimmung. Man löst 1 bis 2 g in Salpetersäure von 1,18 spez. Gew. (für je 1 g Eisen 16 ccm), setzt, wenn die Gasentwickelung aufgehört hat und auch beim Kochen sich nichts mehr löst, für je 1 g der gelösten Probe 30 ccm verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) hinzu, erwärmt bis zum Entweichen weißer Schwefelsäuredämpfe, verdünnt stark mit Wasser, erwärmt, bis die Eisensalze wieder in Lösung gegangen sind, filtriert, wäscht mit salzsäurehaltigem Wasser aus, bis das Durchlaufende frei von Eisen ist (Prüfung mit Rhodankalium), und glüht im Platintiegel [1]).

Der im Platintiegel bleibende Rückstand ist in jedem Falle Wolframsäureanhydrit, kann aber auch, wie erwähnt, Kieselsäure enthalten, sofern die untersuchte Probe siliciumhaltig war. Zur Entfernung der Kieselsäure befeuchtet man den Rückstand mit einigen Tropfen Flußsäure und konzentrierter Schwefelsäure, raucht ab bis zur Trockne, erwärmt dann zunächst gelinde, allmählich stärker bis zum Glühen.

Die geglühte Wolframsäure enthält 79,31 v. H. Wolfram.

β) Im Stahl, der bis 20 v. H. und mehr Wolfram enthält (nach G. v. Knorre [2]). Wesen des Verfahrens. Das Eisen wird in Salzsäure gelöst, wobei schon ein großer Teil des Wolframs ungelöst

---

[1]) Von Ziegler eingeführtes Verfahren (Dingl. polyt. Journ. **274**, 510).

[2]) „Stahl und Eisen" 1906, S. 1489. — Das Verfahren ist zwar umständlicher als das vorher beschriebene, es zeichnet sich aber durch Zuverlässigkeit und Genauigkeit aus. Wenn man Stahl mit hohem Wolframgehalte nach dem Verfahren α) behandelt, so kann es vorkommen, daß mehrere nebeneinander erzielte Ergebnisse stark voneinander abweichen. Es liegt das wohl daran, daß bei Anwesenheit von viel Wolfram ein verhältnismäßig großer Teil davon ungelöst zurückbleibt und auch bei dem nachfolgenden Eindampfen mit Schwefelsäure und Glühen sich nur unvollständig in Wolframsäure verwandelt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0160-1 DFG

zurückbleibt. Das mit in Lösung gegangene Wolfram wird in schwach saurer Lösung mit Benzidinchlorhydrat gefällt. Um es vom Eisen völlig zu befreien, schmelzt man die Wolframsäure noch einmal mit Soda und fällt in dem wässerigen Auszuge der Schmelze aufs neue mit Benzidinchlorhydrat, um dann den Niederschlag durch Glühen in Wolframsäure überzuführen.

Ausführung der Bestimmung. 2 g Stahlspäne werden in einem mit Trichter bedeckten Erlenmeyerkolben mit 20 bis 25 ccm verdünnter Salzsäure behandelt, bis nach längerem Erwärmen keine Gasblasen mehr entweichen. Unbekümmert darum, ob in der Flüssigkeit ein Rückstand [1]) vorhanden ist oder nicht, gibt man nun Sodalösung hinzu, wobei man, um Verluste durch die entweichende Kohlensäure zu verhüten, den Kolben schräg hält. Das Abstumpfen der Säure durch Sodalösung ist so zu machen, daß die Lösung schließlich noch schwach sauer [2]) reagiert. Dann fügt man 10 ccm einer $^1/_{10}$-normalen Schwefelsäure, hierauf 40 bis 60 ccm Benzidinlösung [3]) hinzu und erhitzt, damit der Niederschlag gut filtriert wird, bis zum Sieden. Nach kurzem Sieden kühlt man wieder ab, läßt noch 15 bis 20 Minuten in der Kälte stehen, filtriert dann und wäscht mit verdünnter Benzidinlösung [4]) aus. Der noch feuchte Niederschlag wird nun in einen Platintiegel gebracht, vorsichtig über der Flamme oder im Muffelofen entwässert und dann stark geglüht. Der Glührückstand ist Wolframsäure, allerdings noch stark mit Eisen verunreinigt. Man schmelzt sie, um sie hiervon zu befreien, mit der drei- bis vierfachen Menge wasserfreier Soda, laugt die Schmelze mit warmem Wasser aus, filtriert, wäscht aus, säuert das Filtrat nach Zusatz von einigen Tropfen Methylorange mit Salzsäure an, bis eben Rosafärbung eintritt, fügt wieder 10 ccm $^1/_{10}$-normale Schwefelsäure und 40 bis 60 ccm Benzidinlösung hinzu und verfährt im übrigen genau wie bei der ersten Fällung. Der

---

[1]) Metallisches Wolfram, Kohlenstoff, Kieselsäure.

[2]) v. Knorre bedient sich hierbei des Methylorange als Indikator, indem er so viel Natriumcarbonat zusetzt, daß ein Niederschlag entsteht und die rote Farbe verschwindet, diese aber danach durch wenige Tropfen Salzsäure wieder hervorruft. In Lösungen, die viel Rückstand enthalten, ist indessen das Methylorange zwecklos. Mit gutem Erfolg kann man folgendermaßen verfahren: Man nimmt, wenn man nach der Kohlensäureentwickelung und dem Verschwinden des entstehenden Niederschlages den Zeitpunkt für gekommen erachtet, mit dem Glasstab einen Tropfen heraus und prüft ihn auf Lackmuspapier. Die Rötung desselben soll am Ende nur noch schwach sein.

[3]) Die Herstellung ist folgende: Man verrührt 50 g des käuflichen Benzidins in einer Reibschale mit Wasser, spült mit 300 bis 400 ccm Wasser in ein Becherglas, fügt 25 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gew. hinzu, erwärmt, bis sich alles gelöst hat, filtriert und verdünnt auf 1 Liter.

[4]) Die zum Fällen benutzte Benzidinlösung ist mit der fünf- bis zehnfachen Menge Wasser zu verdünnen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0161-7 DFG

schließlich erhaltene Glührückstand ist Wolframsäure mit 79,31 v. H. Wolfram.

Ist gleichzeitig mit Wolfram auch Chrom vorhanden, wie es in den Spezialstählen sehr häufig der Fall ist, so enthält der auf solche Weise gewonnene Glührückstand stets eine geringe Menge von Chromoxyd[1]). Knorre führt das darauf zurück, daß Wolframsäure und Chromsäure, welche sich bei dem Schmelzen mit kohlensaurem Alkali bilden, eine komplexe Verbindung eingehen. Durch längeres Kochen einer solchen Lösung mit überschüssiger Salzsäure wird aber die Komplexbildung gestört, indem sich Metawolframsäure bildet, und dadurch eine einwandfreie Bestimmung herbeigeführt.

Man verfährt bei der Ausführung ganz wie unter β) beschrieben, bis zu dem Zeitpunkte, wo die nach dem Schmelzen mit Soda erhaltene Lösung mit Salzsäure schwach angesäuert worden ist. Nunmehr erhitzt man zunächst 2 Minuten zum Sieden und reduziert nach erfolgter Abkühlung die Chromsäure durch schweflige Säure, um eine oxydierende Einwirkung auf das Benzidin zu verhüten. Darauf wird wie oben von neuem die Fällung mit Benzidinchlorhydrat vorgenommen. Waren erhebliche Mengen von Chromsäure in der Lösung, so ist ein weiterer Zusatz von $^1/_{10}$-normaler Schwefelsäure nicht nötig, da durch die Oxydation der schwefligen Säure ja schon Schwefelsäure entstanden ist.

γ) In sehr reichen Wolframlegierungen. Wesen des Verfahrens. Das Wolfram wird durch oxydierendes Schmelzen in Wolframsäure übergeführt und diese dann durch Eindampfen mit Schwefelsäure abgeschieden. Die Kieselsäure, die die Wolframsäure verunreinigt, wird nach dem Glühen mit Flußsäure verjagt.

Ausführung der Bestimmung. Man mischt 1 g der ganz fein zerkleinerten Probe mit 4,5 g Natriumkaliumcarbonat und 0,5 g Salpeter, schmelzt im Platintiegel, löst die Schmelze mit Wasser auf, säuert mit Salzsäure stark an und dampft nach weiterem Zusatze von Schwefelsäure ein, bis dicke weiße Schwefelsäuredämpfe entweichen. Dann verfährt man, wie unter α) angegeben ist.

m) Die Bestimmung des Molybdäns (nach Auchy, Kopp u. a.). Molybdän findet sich im Molybdänstahl (bis 3 v. H.) und in den zu dessen Bereitung verwendeten Molybdäneisenlegierungen. Spuren, welche bisweilen im Roheisen gefunden wurden, sind ohne Bedeutung.

Wesen des Verfahrens. Man löst in Salpetersäure, entfernt die überschüssige Salpetersäure und zersetzt die gebildeten Nitrate durch wiederholtes Eindampfen mit Salzsäure, trennt die Molybdänsäure vom Eisenoxyd durch Behandeln mit überschüssiger Natronlauge, in welcher die erstere sich vollständig löst, reduziert nach dem

[1]) „Stahl und Eisen“ 1908, S. 986.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0162-3 DFG

Zusatze von Schwefelsäure die Molybdänsäure zu der Verbindung $Mo_{12}O_{19}$ (S. 40) und titriert mit Chamäleonlösung.

Nach Maßgabe der auf S. 40 mitgeteilten Gleichung hat man den Titer der Chamäleonlösung auf Eisen mit 0,605 zu multiplizieren, um den Titer auf Molybdän zu erhalten.

Ein Chromgehalt des Stahls beeinflußt nicht die Richtigkeit des Ergebnisses; soll jedoch auch der Chromgehalt in derselben Probe bestimmt werden, so verfährt man, wie auf S. 142 beschrieben ist. Ein Wolframgehalt bildet beim Auflösen in Salpetersäure Wolframsäure (S. 146), welche durch Abfiltrieren und Auswaschen mit salzsäurehaltigem Wasser entfernt werden muß.

Ausführung der Bestimmung. Man löst 1,5 g Stahl oder 0,3 g der Molybdäneisenlegierung in 20 ccm Salpetersäure, dampft zur Trockne, löst den Rückstand in 20 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gew., dampft abermals ein und löst wiederum in 10 ccm Salzsäure. In einem 300 ccm-Kolben mit Marke löst man nunmehr bei Untersuchung von Stahl 10 g, bei Untersuchung von Eisenmolybdän 20 g Ätznatron in 100 ccm Wasser, alsdann gießt man die Eisenlösung hinzu, verdünnt bis zur Marke und schüttelt gut um. Von der durch ein trockenes Filter abgegossenen Lösung entnimmt man 200 ccm, entsprechend 1 g des eingewogenen Stahls oder 0,2 g der Legierung, bringt sie in einen Erlenmeyerkolben von etwa 600 ccm Inhalt, bringt 10 g Zink und 100 ccm heiße verdünnte Schwefelsäure (1 : 5) hinzu, erhitzt damit 20 bis 25 Minuten auf dem Sandbade und verfährt übrigens wie bei Phosphorbestimmungen, versäumt jedoch nicht, den Gehalt des Zinks an oxydierbaren Fremdkörpern durch besondere Probe (Fußanmerkung 1 auf S. 43) festzustellen.

Ist der Gehalt an Molybdän sehr gering, so verdünne man die für die Eisenbestimmung dienende Chamäleonlösung, wenn sie für Molybdänbestimmung dienen soll, auf die doppelte Menge und teile demnach ihren Titer durch 2.

n) Die Bestimmung des Vanadins (nach Campagne). Vanadin findet sich in kleinen Mengen im Roheisen, und zwar gewöhnlich neben Chrom; als zugesetzter Bestandteil im Vanadinstahl; in reicherer Menge in den zur Bereitung des Vanadinstahls benutzten Vanadineisenlegierungen.

Wesen des Verfahrens. Man oxydiert das Vanadin durch Auflösen in Salpetersäure zu Vanadinsäure, verjagt die überschüssige Salpetersäure durch Eindampfen der Lösung, zerstört die Nitrate durch stärkeres Erhitzen des Rückstandes und verfährt mit diesem wie bei Erzuntersuchungen (S. 58).

Ausführung der Bestimmung. Man löst von Vanadinstahl mit 2 v. H. oder weniger Vanadin 5 g, mit höherem Vanadingehalte 2,5 g

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0163-9 DFG

in 60 ccm Salpetersäure (1,18 spez. Gew.), von vanadinreichen Legierungen 0,25 g in 20 ccm Salpetersäure, dampft in einer Porzellanschale zur Trockne und erhitzt darauf wie bei Phosphorbestimmungen im Eisen (S. 107) die Schale 30 Minuten lang auf einer vom Sande entblößten rotglühenden Stelle des Sandbades. Den Rückstand löst man in 50 bis 60 ccm konzentrierter Salzsäure und behandelt bei der Untersuchung von Stahl die Lösung zweimal mit Äther, wie auf S. 58 beschrieben, zur Entfernung des Eisens. Bei Untersuchung vanadinreicher Legierungen ist die Behandlung mit Äther entbehrlich. Das weitere Verfahren ist ganz das nämliche wie bei Erzuntersuchungen (Eindampfen der Ätherlösung, hierauf zweimaliges Lösen und Wiedereindampfen mit je 50 ccm konzentrierter Salzsäure, dann mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure, Verdünnen mit Wasser und Titrieren der erwärmten Lösung mit verdünnter Chamäleonlösung). Die Lösungen von Stahlproben verdünnt man auf 250 bis 300 ccm, die Lösungen reicher Legierungen auf etwa 1 Liter.

Bei Untersuchung vanadinhaltigen Roheisens bestimmt man in der Regel zugleich den Chromgehalt und verfährt hierbei, wie auf S. 141 beschrieben ist; ebenso wenn im Vanadinstahl ein Chromgehalt anwesend ist. Auch wenn das Chrom nicht quantitativ bestimmt werden soll, ist eine Trennung von Vanadin nach jenem Verfahren erforderlich, sofern es in einigermaßen erheblichen Mengen zugegen ist.

o) Die Bestimmung des Zinns. Zinn findet sich in geringer Menge bisweilen im Martineisen, wenn Weißblechabfälle in die Beschickung des Martinofens geraten waren; reichlicher (2 bis 4 v. H.) ist der als Überzug gegebene Zinngehalt der Weißbleche, dessen Betrag zum großen Teile deren Wert bedingt. Bei der Bestimmung im letzteren Falle ist jedoch darauf Rücksicht zu nehmen, daß der Zinnüberzug nicht immer ganz gleichmäßig auf der Oberfläche des Bleches verteilt ist und man demnach abweichende Ergebnisse erhalten kann, wenn man Proben von verschiedenen Stellen untersucht.

Wesen des Verfahrens. Man löst das Eisen bei Luftabschluß in Salzsäure, wobei das Zinn als Zinnchlorür in Lösung geht. Zu der heißen Lösung fügt man eine mit der Pipette abgemessene Menge der auf S. 22 besprochenen, zur Titerstellung von Zinnchlorürlösungen bestimmten Eisenchloridlösung, welche 1 g Eisen in 1 Liter enthält. Eine dem Zinngehalte der Probe entsprechende Menge des Eisenchlorids wird hierbei zu Eisenchlorür reduziert:

$$Sn\,C_2 + Fe_2\,Cl_6 = Sn\,Cl_4 + 2\,Fe\,Cl_2.$$

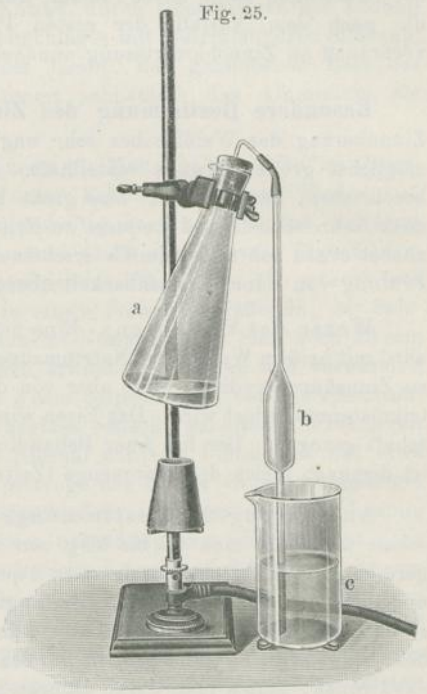
Bestimmt man nun durch das Zinnchlorürverfahren (S. 19) die Menge des noch als Eisenchlorid übrig gebliebenen Eisens und zieht diese von der ursprünglich zugesetzten Menge ab (welche aus dem Inhalte der gewählten Pipette und dem Eisengehalte der zugesetzten Eisenchlorid-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0164-5 DFG

lösung sich ergibt), so erhält man das Gewicht desjenigen Eisens, welches durch den Zinngehalt der Probe reduziert worden war. 1 Gewichtsteil dieses Eisens entspricht nach Maßgabe der obigen Gleichung 1,058 Gewichtsteilen Zinns. Das Verfahren ist in längstens $1^1/_2$ Stunden ausführbar und liefert bei Zinngehalten von 0,2 v. H. und darüber gute Ergebnisse [1]).

Ausführung der Bestimmung. Man löst von Weißblech 2 g in 50 ccm Salzsäure, von Martineisen 5 g in 75 ccm Salzsäure von 1,24 spez. Gew. Gut geeignet dafür ist eine Vorrichtung, wie in Fig. 25 dargestellt ist. *a* ist ein Erlenmeyerkolben von 500 bis 600 ccm Inhalt, *b* eine zu ihrem eigentlichen Zwecke nicht mehr brauchbare 50 ccm-Pipette mit nicht zu enger Ausflußöffnung, *c* ein als Vorlage dienendes Becherglas, enthaltend eine Lösung von 5 g Natriumbicarbonat in 500 ccm Wasser. Während des Lösens erhitzt man den Inhalt des Kolbens durch eine kleine Flamme, die erst dann allmählich vergrößert wird, wenn man sieht, daß die Flüssigkeit aus dem Glase in die Pipette aufsteigen will. Wenn keine Wasserstoffentwickelung mehr stattfindet, entfernt man die Flamme unter dem Kolben auf kurze Zeit, bis von der Flüssigkeit im Becherglase so viel übergestiegen ist, daß der Kolben reichlich zur Hälfte gefüllt ist, und erhitzt hierauf die Lösung im Kolben aufs neue zum Sieden. Inzwischen füllt man eine Zinnchlorürbürette und stellt auch die Eisenchloridlösung nebst erforderlicher Pipette sowie die zum Zurücktitrieren erforderliche Jodlösung bereit. Alsdann entfernt man den Verschluß des Siedekolbens, nimmt diesen aus dem Halter, fügt mit einer Pipette, wenn man Martineisen gelöst hatte, 5 ccm, wenn man Weißblech gelöst hatte, 10 ccm der Eisenchloridlösung

Fig. 25.



[1]) Versuche, unter Umgehung des Zusatzes von Eisenchloridlösung den Zinngehalt der Lösung sofort durch Titrieren mit Jodlösung zu bestimmen, ergaben regelmäßig zu hohe Werte.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0165-0 DFG

zu der heißen Flüssigkeit und verfährt übrigens wie bei der Eisenbestimmung nach dem Zinnchlorürverfahren. Die Berechnungsweise ergibt sich aus dem über das Wesen des Verfahrens Gesagten.

Da die grünliche Farbe des in der Lösung in reichlicher Menge anwesenden Eisenchlorürs die Erkennung des Zeitpunktes erschwert, wo die Reduktion des Eisenchlorids ohne erheblichen Mehrverbrauch an Zinnchlorürlösung beendet ist, ein großer Verbrauch an Jodlösung zum Zurücktitrieren des Zinnchlorürs aber die Genauigkeit des Ergebnisses beeinträchtigen kann, ist es ratsam, zwei Proben gleichzeitig zu lösen, um nach dem Ausfalle der ersten Probe den erforderlichen Reinverbrauch an Zinnchlorürlösung annähernd ermessen zu können.

Besondere Bestimmung des Zinns im Weißblech. Da der Zinnüberzug des Weißbleches sehr ungleichmäßig sein kann, ist eine möglichst große Einwage vorteilhaft. Nachstehend ist ein Verfahren beschrieben, das gestattet, eine große Einwage zu benutzen, das aber auch sehr schnell und bequem zu Ergebnissen führt. Obwohl es zunächst etwas roh und primitiv erscheinen mag, wird man bei genauerer Prüfung von seiner Brauchbarkeit überzeugt sein.

Wesen des Verfahrens. Eine möglichst große Menge Weißblech wird mit heißem Wasser und Natriumsuperoxyd behandelt, wobei das Zinn zu Zinnsäure oxydiert, diese aber von der entstehenden Lauge als Natriumstannat gelöst wird. Das Eisen wird dabei nur wenig in Mitleidenschaft gezogen. Der bei jener Behandlung eintretende Gewichtsverlust ist demnach gleich der Zinnmenge (Zeitschr. f. ang. Chem. 1909, S. 68).

Ausführung der Bestimmung. In einer geräumigen Porzellanschale übergießt man 30 bis 50 g von Schmutz und Fett nötigenfalls gereinigtes Weißblech, das in etwa 4 qcm große Plättchen geschnitten und nicht gerade der Nähe der Tropfkante entnommen wird, mit Wasser, so daß das Wasser darüber steht. Dann erhitzt man den Inhalt der Schale auf etwa 80° und gibt in Portionen von etwa 1 g Natriumsuperoxyd hinzu, indem man durch Rühren dafür sorgt, daß alle Plättchen gleichmäßig angegriffen werden. Man gibt so lange Natriumsuperoxyd hinzu, bis nach dem Aufhören der Gasentwickelung kein Zinn mehr auf dem Eisen zu bemerken ist. Dann gießt man die Lösung von den Plättchen ab, wäscht einige Male mit gewöhnlichem Wasser und spült mit Alkohol gut nach. Nachdem die Stückchen im Trockenschranke getrocknet worden sind, werden sie, sobald sie wieder Zimmertemperatur angenommen haben, gewogen. Der Gewichtsverlust ergibt ohne weiteres den Zinngehalt, in Grammen ausgedrückt.

Ist der Zinnüberzug bleihaltig, so geht auch das Blei mit in Lösung. Es läßt sich nachweisen und bestimmen, indem man es mit Schwefelwasserstoff ausfällt, das Schwefelblei in Salpetersäure löst und schließlich die Wägung als Bleisulfat vornimmt (S. 74).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0166-6 DFG

p) Die Bestimmung des Aluminiums. Obgleich beim reduzierenden Schmelzen der Eisenerze kein Aluminium aufgenommen werden kann, besitzt doch die Aluminiumbestimmung im Eisen eine gewisse Bedeutung, seitdem man dem geschmolzenen Flußeisen häufig, dem geschmolzenen, für die Gießerei bestimmten Roheisen bisweilen Aluminium zusetzt.

Wesen des Verfahrens. Man entfernt durch Behandlung der Eisenlösung mit Äther die Hauptmenge des Eisens, durch das Acetatverfahren das Mangan, Nickel, Kobalt, durch Übersättigen der Lösung des durch Acetat erzeugten Niederschlages mit Natriumhydroxydlösung, in welcher das Aluminium gelöst bleibt, den gebliebenen Rest des Eisens nebst Kupfer und bestimmt schließlich das Aluminium als Aluminiumphosphat.

Ausführung der Bestimmung. Man löst 6 g Eisen in 40 ccm Salzsäure von 1,124 spez. Gew. unter Erhitzung bis zum Sieden auf, verdampft, falls das Eisen siliciumhaltig war, zur Trockne, erwärmt den Rückstand mit 25 ccm Salzsäure (1.19 spez. Gew.), fügt 60 ccm Wasser hinzu, filtriert die ausgeschiedene Kieselsäure ab, wäscht aus und engt die erhaltene Lösung in einem Porzellangefäße ein, bis Salzsäuredämpfe zu entweichen beginnen. Nunmehr fügt man noch 25 ccm Salzsäure (1,124 spez. Gew.) hinzu, erhitzt zum Sieden und verwandelt durch tropfenweisen Zusatz von 3 ccm Salpetersäure von 1,4 spez. Gew. zu der siedenden, mit einem Uhrglase bedeckt gehaltenen Flüssigkeit alles Eisenchlorür in Chlorid. Hierauf wird die Flüssigkeit auf etwa 12 ccm eingeengt und die Hauptmenge des Eisens durch zweimaliges Schütteln mit Äther (S. 58) abgeschieden, nachdem man die Lösung mit 45 bis 50 ccm Salzsäure in den Schüttelapparat gebracht hat. Die von der Hauptmenge des Eisens befreite Lösung wird zur Trockne verdampft, der Rückstand mit einigen Tropfen Salzsäure befeuchtet, dann in Wasser gelöst, die Lösung mit 5 bis 6 g Natriumacetat versetzt und zum Sieden erhitzt. Durch Zusatz von 2 ccm gesättigter Natriumphosphatlösung fällt man das Aluminium als Phosphat, welches filtriert und mit heißem Wasser ausgewaschen wird. Der Niederschlag pflegt jedoch noch Spuren von Eisen, Mangan, Kupfer zu enthalten. Man löst ihn also in wenig Salzsäure, verdampft die Lösung in einer Platinschale zur Trockne, fügt 2 bis 3 ccm Wasser und etwa 2 g aluminiumfreies Natriumhydroxyd hinzu, kocht einige Zeit, ohne jedoch wieder einzudampfen, und spült die Flüssigkeit in einen 300 ccm-Kolben mit Marke. Nachdem man bis zur Marke verdünnt und die Lösung gut gemischt hat, filtriert man durch ein trockenes Filter, ohne dieses auszuwaschen, entnimmt von der Lösung für die weitere Untersuchung 250 ccm (entsprechend 5 g Einwage), säuert mit Essigsäure an und fällt das Aluminium wiederum in Siedehitze als Phosphat. Der getrocknete und geglühte Niederschlag enthält 22,19 v. H. Aluminium.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0167-2 DFG

Enthielt das Eisen nur wenig Mangan, so läßt sich die erste Fällung mit Natriumacetat und Natriumphosphat umgehen. Man verdampft die aus dem Ätherscheideapparate kommende Lösung sofort in einer Platinschale zur Trockne, bringt 5 ccm Wasser und 5 g Natriumhydroxyd hinzu und verfährt, wie oben beschrieben.

Schneller kommt man wohl noch zum Ziele, wenn man nach dem Ausschütteln mit Äther die salzsaure Lösung eindampft, wieder mit Salzsäure aufnimmt und nach S. 60 verfährt, wie bei der Bestimmung der Tonerde angegeben ist.

q) Die Bestimmung des Sauerstoffs. Vom Flußeisen, welches oxydierenden Einflüssen unterworfen ist, kann Sauerstoff in um so größerer Menge aufgenommen werden, je kohlenstoffärmer es ist. Dieser Sauerstoffgehalt ist teils in Verbindung mit Eisen zu Eisenoxydul im Metalle gelöst, teils aber auch, wie sich aus verschiedenen Beobachtungen schließen läßt, als Bestandteil gelösten Manganoxyduls, Chromoxyds und anderer Sauerstoffverbindungen vorhanden.

Der mit Eisen zu Eisenoxydul verbundene Sauerstoff läßt sich durch Glühen der fettfreien und trockenen Eisenspäne im trockenen Wasserstoffstrome und Auffangen des entstehenden Wasserdampfes in einem gewogenen, mit Phosphorsäureanhydrid gefüllten Rohre bestimmen. Zur Erlangung trockener und fettfreier Späne müssen die auf S. 79 gemachten Bemerkungen in weitestem Umfange Berücksichtigung finden. Das zur Sauerstoffentziehung dienende Wasserstoffgas wird aus verdünnter Schwefelsäure mit arsenfreiem Zink in einem Kippschen Apparate entwickelt, zur Reinigung und vollständigen Trocknung der Reihe nach hindurchgeleitet durch eine Lösung von Bleioxyd in Kalilauge, durch ein im gelinden Glühen erhaltenes Rohr mit platiniertem Asbest (zur Beseitigung von zufällig in die Leitung geratenem freien Sauerstoff), konzentrierte Schwefelsäure, Phosphorsäureanhydrid. Zum Glühen der Eisenspäne dient ein Glasrohr von etwa 18 mm Durchmesser, 500 mm Länge, an dem ausgehenden Ende zu einer Spitze mit 2 mm weiter Öffnung ausgezogen, an welche das gewogene Phosphorsäurerohr durch ein übergeschobenes Stück Kautschukschlauch unmittelbar angeschlossen wird. Das andere Ende des Phosphorsäurerohres verbindet man mit einer konzentrierte Schwefelsäure enthaltenden Waschflasche, um die Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft unmöglich zu machen. Man verwendet etwa 15 g Späne, welche auf einem breiten, vorher ausgeglühten Porzellanschiffchen in das Rohr geschoben werden. Zur Erhitzung des letzteren kann ein Verbrennungsofen, wie auf S. 53 abgebildet, benutzt werden. Ehe das Glühen beginnt, wird der ganze Apparat durch ein- bis zweistündiges Hindurchleiten von getrocknetem Wasserstoff mit diesem Gase gefüllt; noch sicherer ist es, zunächst den Apparat mit reinem und trockenem Stickstoff zu füllen und längere Zeit im Stickstoffstrome zu glühen, weil

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0168-8 DFG

man nur auf diese Weise sicher ist, alle an den Eisenspänen haftenden Luftteilchen zu entfernen und die durch Zufall hineingeratenen Spuren organischer Körper zu zerstören. Alsdann schaltet man das kurz zuvor gewogene Phosphorsäurerohr ein und erhitzt das Verbrennungsrohr im Wasserstoffstrome. Wenn die Temperatur bis zum hellen Glühen gestiegen ist, erhält man sie während 30 bis 40 Minuten auf dieser Höhe, dreht dann allmählich die Flamme aus, saugt, wenn der Apparat ziemlich erkaltet ist, zur Verdrängung des eingeschlossenen Wasserstoffs mit Phosphorsäure getrocknete Luft hindurch und wägt das Phosphorsäurerohr. Die sich ergebende Gewichtszunahme mal $^8/_9$ entspricht dem Sauerstoffgehalt. Auch das Schiffchen samt seinem Inhalte kann man zur Prüfung des erhaltenen Ergebnisses wägen. Der sich ergebende Gewichtsverlust muß wenigstens annähernd mit dem aus dem gewogenen Wasser berechneten Sauerstoffgehalt übereinstimmen, ist jedoch gewöhnlich, da auch etwas Schwefel verflüchtigt wird, etwas beträchtlicher. Aus einem geringeren Gewichtsverlust läßt sich mit Sicherheit auf eine Fehlerquelle (Anwesenheit fremden Sauerstoffs im Apparate) schließen [1]).

Eine befriedigende Lösung der Aufgabe, den gesamten Sauerstoffgehalt des Eisens, also auch den an Mangan, Chrom, Silicium und andere durch Wasserstoff nicht aus ihren Oxyden reduzierbare Körper gebundenen, zu bestimmen, ist dagegen bis jetzt nicht gelungen. Mehrfach hat man vorgeschlagen, durch Verflüchtigung des nicht oxydierten Eisens, Mangans, Siliciums, Phosphors usw. im Chlorstrome (wie bei dem auf S. 96 beschriebenen Verfahren zur Bestimmung des Kohlenstoffs) die Oxyde abzuscheiden. Hierbei aber entstehen Zersetzungen, welche sich der Kontrolle entziehen. Aus Eisenoxydul entsteht Eisenoxyd unter Entweichen von Eisenchlorid; durch den Kohlenstoffgehalt des Eisens wird das Eisenoxyd wieder reduziert und durch den Chlorstrom wieder aufs neue Eisenchlorid gebildet, so daß auch aus dem Eisen, welches beim Glühen im Wasserstoffstrome einen reichlichen Eisenoxydulgehalt ergeben hatte, oft nur kleinere Mengen Eisenoxyd zurückbleiben. Inwieweit auch jene anderen Oxyde bei diesen Umwandlungen in Mitleidenschaft gezogen werden, ist bis jetzt nicht ermittelt worden [2]).

r) Die Bestimmung des Stickstoffs. Nach neueren Untersuchungen („Stahl und Eisen" 1906, S. 1357, 1431, 1496) ist der Stickstoff in allen Eisensorten sehr häufig anzutreffen, weniger im grauen Roheisen als im schmiedbaren Eisen. Er findet sich darin in den Verbindungen Fe_4N_2 oder Fe_5N_2. Ihre Gegenwart im Eisen wirkt fast

[1]) Eine ausführlichere Beschreibung dieses Verfahrens nebst Beispielen ist in „Stahl u. Eisen" 1882, S. 193 gegeben.

[2]) Versuche hierüber: Transactions of the Chemical Society 1892, S. 551 (Barrows und Turner); ferner „Stahl u. Eisen" 1895, S. 376 (Ledebur).

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0169-6 DFG

immer ungünstig, indem neben einer geringen Festigkeitserhöhung die Dehnbarkeit stark herabgesetzt wird. Nach Braune beträgt der auf Stickstoff berechnete Gehalt im Schweißeisen bis zu 0,035 v. H., im Flußeisen bis zu 0,060 v. H., doch äußert sich sein übler Einfluß schon bei 0,035 v. H. Gehärteter Stahl ist am empfindlichsten, Schweißeisen am wenigsten empfindlich

Gegenüber diesem erheblichen Einflusse eines Stickstoffgehaltes auf die mechanischen Eigenschaften des Eisens ist es erwünscht, ein Verfahren für seine Bestimmung zu haben.

Wesen des Verfahrens. Beim Auflösen des Eisens in verdünnter Salz- oder Schwefelsäure verbindet sich der Stickstoff der genannten Verbindungen mit dem nascierenden Wasserstoff zu Ammoniak, dieses aber mit der Säure zu dem entsprechenden Ammoniumsalze. Daraus wird durch Zusatz von überschüssiger Natron- oder Kalilauge bei mäßigem Sieden der Lösung das Ammoniak ausgetrieben und in einer mit einer genau gemessenen Menge von $^1/_{10}$-normaler Schwefelsäure beschickten Vorlage aufgefangen. Die freie Schwefelsäure wird alsdann in bekannter Weise mit $^1/_{10}$-normaler Natronlauge zurückgemessen. Die so gefundene, an Ammoniak gebundene Schwefelsäuremenge in Kubikzentimetern ist mit 0,001401 zu multiplizieren, um den Stickstoffgehalt, in Gramm ausgedrückt, zu finden.

Ausführung der Bestimmung. Zum Austreiben und Wiederauffangen dient folgende Apparatur: Ein Rund- oder Erlenmeyerkolben wird mit einem doppelt durchbohrten Stopfen versehen, durch dessen eine Öffnung ein Trichterrohr so gesteckt ist, daß sein unteres Ende in die später im Kolben befindliche Flüssigkeit hineinreicht. Die andere Öffnung hat ein rechtwinklig umgebogenes, mit Kugel versehenes Gasableitungsrohr aufzunehmen, das die Verbindung mit der Vorlage herstellt. Als solche kann ein Absorptionsgefäß nach Volhard-Fresenius dienen.

Zu verwenden ist auch der in Fig. 24 auf S. 131 dargestellte Apparat, worin die Vorlage *E* jedoch durch ein rechtwinklig gebogenes Glasrohr ersetzt ist, das beiderseits mit der Ableitungsröhre des Kolbens *A* und mit dem Kugelrohr *H* dicht zusammenstößt.

Man löst in dem Kolben *A* (S. 131) 10 g Eisen in 120 ccm verdünnter Schwefelsäure (1 Teil konzentrierte Säure und 4 Teile Wasser). Nach der vollständigen Auflösung schaltet man den Kolben wieder in den Apparat ein. Inzwischen hat man die Vorlage *F* mit 25 ccm der $^1/_{10}$-normalen Schwefelsäure beschickt. Nunmehr läßt man mit Hilfe des Trichterrohres *B* 100 ccm Natronlauge, die 40 g Natriumhydroxyd enthält, in den Kolben *A* fließen, schüttelt tüchtig um und beginnt die Lösung des Kolbens *A* zum ganz gelinden Sieden zu bringen. Man erhitzt etwa eine Stunde lang und saugt währenddessen mit Hilfe eines Aspirators einen beständigen schwachen Luftstrom durch den Apparat.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0170-7 DFG

Nach Verlauf dieser Zeit kann man annehmen, daß das Ammoniak vollkommen in die Vorlage *F* übergeführt worden ist. Man hört mit dem Erhitzen und Saugen auf, trennt die Vorlage *F* von dem Apparate, öffnet sie, spült das Kugelrohr innen und außen ab, versetzt den Inhalt mit einem Tropfen Methylorange und titriert mit der $^1/_{10}$-normalen Natronlauge, bis die rote Farbe der Flüssigkeit in eine gelbliche[1]) übergeht. Die Berechnung wird, wie oben angegeben, ausgeführt.

Über die Reinheit der benutzten Reagenzien in Hinsicht auf Ammoniumverbindungen hat man sich durch einen blinden Versuch mit den gleichen Mengen wie bei der obigen Ausführung zu überzeugen und den möglicherweise hierbei erhaltenen Wert von jenem abzuziehen.

s) Die Bestimmung der mechanisch eingeschlossenen Schlacke im Schweißeisen. Obwohl der Schlackengehalt des Schweißeisens für dessen Verhalten nicht ohne Bedeutung ist und eine öftere Bestimmung aus diesem Grunde zweckmäßig sein würde, gibt es doch zur Erreichung des Zieles kein ganz einwandfreies Verfahren. Eine Verflüchtigung des Eisens im Chlorstrome würde aus den unter q) besprochenen Gründen auch hier zu unrichtigen Ergebnissen führen. Nachstehend beschriebenes, von Schneider eingeführtes Verfahren[2]) dürfte am besten geeignet sein, annähernd richtige Ergebnisse zu liefern.

Wesen des Verfahrens. Man behandelt die Eisenprobe mit Brom und Wasser, wobei das Eisen gelöst wird, während die Schlacke zurückbleibt, um dann filtriert und gewogen zu werden[3]).

Ausführung der Bestimmung. In einem Becherglase von etwa 300 ccm Inhalt übergießt man 15 ccm Brom mit 100 ccm Wasser. Nachdem man, um eine starke Erhitzung der Flüssigkeit beim Lösen des Eisens zu vermeiden, das Becherglas in ein größeres Glas mit Wasser gestellt hat, bringt man 5 g des zu untersuchenden Eisens in Form von Bohrspänen hinein. Durch öfteres Schwenken des Glases befördert man die Auflösung. Nach zwei bis drei Stunden pflegt diese beendet zu sein, so daß am Boden des Glases kein Metallkörnchen mehr wahr-

---

[1]) In neuerer Zeit benutzt man statt Methylorange häufig einen schärferen Indikator, der aus einem Gemisch von Methylorange und Indigo besteht und nach Brunck (Winklers praktische Übungen in der Maßanalyse, 4. Aufl.) bereitet wird aus 1 Vol. Methylorangelösung 1 : 1000 und 5 Vol. einer Lösung von indigoschwefelsaurem Natrium 1 : 1000. Zehn Tropfen dieses Gemisches genügen, um 30 bis 40 ccm Flüssigkeit deutlich zu färben. Die obige Lösung wird, sobald sie neutral ist, farblos oder schwach grau.

[2]) Österr. Zeitschr. f. Berg- u. Hüttenwesen 1900, S. 276.

[3]) Statt des Broms benutzt Eggertz Jod. Die Auflösung muß in diesem Falle in Eiswasser geschehen, weil bei der Behandlung des Eisens mit Jod und Wasser eine so starke Erhitzung eintritt, daß das Lösungsgefäß ohne jene Vorsichtsmaßregel zerspringen und ein reichlicher Teil des Jods sich verflüchtigen würde.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0171-3 DFG

nehmbar ist. War das Eisen indes reich an Kohlenstoff oder Phosphor, so kann es geschehen, daß noch schwer zersetzbare Carbide oder Phosphide zurückbleiben; man erwärmt in diesem Falle, nachdem das übrige gelöst ist, das äußere Becherglas, in welchem das kleinere schwimmen muß, 10 bis 15 Minuten lang auf etwa 90° C. Nun filtriert man durch ein kleines Filter und wäscht mit kaltem Wasser rein aus (Prüfung des Durchlaufenden mit Rhodankalium). Von dem Filter und dem kohligen Rückstande wird jedoch noch basisches Eisenbromid zurückgehalten, welches man durch nachfolgendes Auswaschen mit siedend heißer stark ammoniakalischer Lösung von weinsaurem Ammon entfernt; war der Rückstand reich an Kohle, so spritzt man ihn in ein Becherglas, um ihn mit der genannten Lösung kurze Zeit zu kochen. Schließlich wäscht man mit heißem Wasser fertig aus, bringt das Filter samt dem Rückstande in einen Platintiegel und glüht, bis alle Kohle verbrannt ist. Vermutet man freie Kieselsäure (einem Siliciumgehalt des Eisens entstammend), so entfernt man diese durch Kochen des geglühten Rückstandes mit Natriumcarbonatlösung, um dann abermals zu filtrieren, auszuwaschen und zu glühen, worauf der Rückstand als Schlackengehalt gewogen wird [1]).

IV. Die Untersuchung der Schlacken.

1. Das Probenehmen.

Das Probenehmen bei Schlackenuntersuchungen ist einfach, da die von einem und demselben Abstich stammenden Schlacken gewöhnlich annähernd gleichmäßig zusammengesetzt sind und man deshalb nur nötig hat, nach dem Erkalten ein Stück abzuschlagen und zu zerkleinern [2]). Die Zerkleinerung wird durch Zerstoßen im Mörser und darauf folgendes Zerreiben in einer Achatreibschale bewirkt. Viele Schlacken enthalten mechanisch eingeschlossene Eisenkörnchen. Beim Zerreiben der Schlacken werden diese als gröbere, nicht zerreibliche Körperchen

---

[1]) Beim Glühen geht der Eisenoxydulgehalt der Schlacke ganz oder großenteils in Oxyd über; andererseits bleibt bei der Behandlung des Eisens mit Bromlösung auch die eingemengte Schlacke nicht vollständig unbeeinflußt. Wenn aus diesen Gründen auch das beschriebene Verfahren nicht gänzlich einwandfrei ist, so sind die Fehler doch nicht erheblich, und man darf annehmen, daß sie gegenseitig sich annähernd ausgleichen.

[2]) In sehr dicken, langsam erkaltenden Schlackenstücken findet allerdings mitunter Seigerung statt, und die inneren, langsamer erkaltenden Teile zeigen infolge davon eine andere Zusammensetzung als die äußeren. Beim Probenehmen ist dieser Umstand zu berücksichtigen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0172-9 DFG

fühlbar und lassen sich, wenn die Schlacke nicht selbst magnetisch ist (aus Hochofen-, Bessemer- und Thomasschlacken), mit dem Magneten entfernen; bei eisenreichen Schlacken, welche selbst magnetisch sind (Frischfeuer-, Puddel- und Schweißofenschlacken), läßt sich die Entfernung mit Hilfe der Lupe und Pinzette oder auch durch Schlämmen bewirken[1]). Eingeschlossene Kohlenstücke entfernt man am besten schon beim Zerstoßen der Schlacken.

2. Das Auflösen.

Einige stark basische Schlacken sind durch Behandlung mit Salzsäure von 1,19 spez. Gew. (auf 1 g oder weniger Schlacke 12 ccm, für größere Einwagen etwas weniger Säure) unter Erwärmen zersetzbar; bei den meisten bleibt ein nicht oder nicht völlig zersetzter Rückstand. Auch das sogenannte Gelatinieren der Schlacke bei der Behandlung mit Säure ist kein ganz sicherer Beweis der völligen Zersetzung. Durch Schmelzen mit Natriumkaliumcarbonat läßt sich dieser Rückstand fast immer aufschließen, d. h. in den durch Salzsäure zersetzbaren Zustand bringen. Man kann in diesem Falle entweder von vornherein die ganze zu untersuchende Schlackenprobe, ohne sie zuvor mit Säure zu behandeln, oder auch nur den in Säure unlöslichen Rückstand dem Schmelzen mit Natriumkaliumcarbonat unterziehen. Ersteres Verfahren ist bei sehr kieselsäurereichen Schlacken, welche von Salzsäure nur wenig angegriffen werden, letzteres bei basischen Schlacken vorzuziehen. Das Aufschließen geschieht, wie auf S. 51 beschrieben ist.

Soll die bei Behandlung der Schlacke mit Salzsäure oder nach dem Aufschließen mit Natriumkaliumcarbonat erfolgende Lösung für gewichtsanalytische Bestimmungen benutzt oder die Kieselsäure bestimmt werden, so ist es erforderlich, die Lösung vor dem Abfiltrieren des Rückstandes zur Trockne zu dampfen, um die Kieselsäure, welche in reichlicher Menge in Lösung zu gehen pflegt, im unlöslichen Zustande abzuscheiden. Nach dem Erkalten der Porzellanschale, in welcher das Abdampfen vorgenommen wurde, befeuchtet man den Rückstand mit konzentrierter Salzsäure, erwärmt damit kurze Zeit und löst dann das Lösliche durch Zusatz von Wasser.

Wenn jedoch eine Bestimmung der Kieselsäure nicht beabsichtigt ist und die zu bildende Lösung für maßanalytische Bestimmungen dienen soll, kann häufig ein Zusatz von Flußsäure das umständliche

---

[1]) Bei der häufig zu beobachtenden Ungleichartigkeit der Eisenkörnchen ist es nicht ganz leicht, davon eine gute Durchschnittsprobe zu erhalten. Man müßte sehr viel auflösen und einen mit der Pipette genommenen Teil der Prüfung unterziehen. In den meisten Fällen ist aber schon im voraus festgesetzt worden, welcher Gehalt angenommen werden soll. Der Gehalt an Eisen, um den es sich fast nur allein handelt, wird z. B. zu 70 bis 90 v. H. angenommen, soweit mir bekannt ist, meist zu 70 v. H.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0173-4 DFG

Aufschließen durch Schmelzen entbehrlich machen. Man behandelt in solchen Fällen die Schlacke zunächst mit Salzsäure oder in gewissen Fällen mit Salpetersäure und setzt zu der heißen Lösung tropfenweise Flußsäure, bis sie klar geworden ist. Alsdann kocht man noch einige Zeit zur Verjagung der überschüssigen Flußsäure.

3. Die qualitative Prüfung.

Sofern eine solche überhaupt erforderlich ist, wird sie nach denselben Regeln wie bei Erzuntersuchungen ausgeführt, gestaltet sich jedoch einfacher, da verschiedene der in den Eisenerzen auftretenden Körper in den Schlacken gar nicht oder nur in so geringen Spuren zugegen sein können, daß ihre Bestimmung keinen Wert hat. Hierher gehört Kupfer, Blei, Zink, Arsen, Antimon, Nickel, Kobalt. Regelmäßig finden sich Kieselsäure und Eisenoxydul; Eisenoxyd neben dem Oxydul ist in Frischfeuer-, Puddel- und Schweißofenschlacken, auch in Thomasschlacken zugegen; fast sämtliche Eisenschlacken enthalten außerdem kleinere oder größere Mengen von Manganoxydul, Tonerde, Kalkerde, Magnesia, Schwefel (seiner Hauptmenge nach mit einem Metall zu einem Sulfid verbunden, daneben bisweilen auch als Bestandteil eines Sulfats auftretend, zumal in basischen Schlacken, welche längere Zeit der Luft ausgesetzt waren). Phosphorsäure findet sich besonders reichlich in den Thomasschlacken, in geringerer, aber doch gewöhnlich nicht unerheblicher Menge in den Puddel-, Frischfeuer- und Schweißofenschlacken, sowie in den basischen Martinschlacken, tritt dagegen in den meisten Hochofenschlacken nur in Spuren auf[1]); Alkalien in Gehalten bis zu 3 v. H. kommen in Hochofenschlacken vor; Chromoxyd, Titansäure werden in manchen Hochofenschlacken gefunden, in kleinen Mengen auch in Frischschlacken, welche bei Verarbeitung titan- oder chromhaltigen Roheisens entstanden waren; Baryum und Strontium treten in manchen Hochofenschlacken in ziemlich erheblicher Menge auf, auch in Thomasschlacken, wenn der verwendete Zuschlagskalkstein diese Körper enthielt; Vanadinsäure ist in einigen Frischschlacken enthalten.

Häufig ist also eine der quantitativen Bestimmung der einzelnen Körper vorausgehende qualitative Untersuchung entbehrlich, zumal wenn die näheren Umstände bekannt sind, unter denen die Schlacke erfolgte; oder man begnügt sich, auf einzelne Körper, welche nur unter besonderen Verhältnissen anwesend sind (Baryum, Strontium, Titansäure, Chromoxyd, Vanadinsäure), zu prüfen.

---

[1]) Hochofenschlacken, welche beim Betriebe auf Thomasroheisen entstanden, können 0,50 v. H. Phosphorsäure oder noch etwas darüber enthalten; in solchen Schlacken dagegen, welche beim Betriebe auf graues Roheisen oder Spiegeleisen entstanden, sind häufig kaum Spuren von Phosphor zu finden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0174-0 DFG

4. Die quantitative Untersuchung.

A. Die Bestimmung einzelner Körper. Die Verfahren für die Bestimmung einzelner Körper sind im wesentlichen dieselben wie bei Erzuntersuchungen und erleiden nur insofern Änderungen, als es der abweichende Gehalt an den zu bestimmenden Körpern bedingt.

Kalkreiche Schlacken nehmen beim Lagern an der Luft leicht Kohlensäure und Wasser auf, worauf bei der Untersuchung Rücksicht zu nehmen ist.

a) Die Bestimmung des Eisens. Allgemeines. Der Fall, daß ohne Anstellung einer Gesamtuntersuchung nur Eisen bestimmt werden soll, kommt bei Verwendung eisenreicher Schlacken (Puddel-, Frischfeuer- und Schweißofenschlacken) für den Hochofenbetrieb vor. Solche Schlacken enthalten in der Regel 45 bis 55 v. H. Eisen.

Ausführung der Bestimmung. Man behandelt die Schlacke (0,7 bis 0,8 g) mit 12 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gew., verdünnt, wenn die Zersetzung beendet ist, mit Wasser und bestimmt das Eisen nach dem Chamäleonverfahren (S. 29). Sollte auch nach längerer Einwirkung der Säure ein gefärbter Rückstand bleiben, so verfährt man, ohne die Lösung zur Trockne zu dampfen, wie in dem gleichen Falle bei Erzuntersuchungen (S. 30).

b) Die Bestimmung des Mangans. Allgemeines. Eine Manganbestimmung in besonderer Probe, ohne daß eine Gesamtuntersuchung ausgeführt wird, kann für die Beurteilung manganreicher Schlacken notwendig werden, welche ihres Mangangehaltes halber für den Hochofenbetrieb wieder verwendet werden sollen (Hochofenschlacken von Spiegeleisen- oder Eisenmangandarstellung, Bessemerschlacken). Diese Schlacken können bis 30 v. H. Mangan enthalten, sind jedoch meistens ärmer.

Ausführung der Bestimmung. Man löst in einem $^1/_2$-Liter-Kolben mit Marke 1 bis 2 g Schlacke in Salzsäure, wie für die Eisenbestimmung, fügt eine geringe Menge (0,1 g oder weniger) Kaliumchlorat hinzu, kocht bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs, prüft, ob alles Eisen oxydiert ist, verdünnt zur Marke und bestimmt das Mangan nach Volhard-Wolffs Verfahren (S. 36).

c) Die Bestimmung des Phosphors. Allgemeines. Bei Thomasschlacken, welche zu Phosphatmehl verarbeitet werden sollen, ist eine Bestimmung des Phosphorsäuregehalts, ohne daß auch die übrigen Körper bestimmt werden, häufig erforderlich; auch bei Puddelschlacken, welche im Hochofen bei Darstellung von Thomasroheisen zugesetzt werden, kommt die gleiche Aufgabe vor. Erstere enthalten gewöhnlich 17 bis 23, letztere selten über 5 v. H. Phosphorsäure.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0175-6 DFG

Ausführung der Bestimmung. Man behandelt in einer Porzellanschale 1 g Thomasschlacke mit 20 ccm Salzsäure oder 2 g Puddelschlacke mit 30 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gew., fügt, wenn die Zersetzung beendet ist, Salpetersäure von 1,18 spez. Gew. hinzu (für Thomasschlacke 3 ccm, für Puddelschlacke 6 ccm), um das Eisenchlorür in Chlorid zu verwandeln, verdampft zur Trockne, setzt zum Rückstande Salzsäure von 1,19 spez. Gew. (für Thomasschlacke 10 ccm, für Puddelschlacke 15 ccm), erwärmt damit einige Zeit gelinde, fügt ungefähr 30 ccm Wasser hinzu und spült alsdann den Inhalt der Schale, ohne zu filtrieren, in einen Meßkolben von 100 ccm Inhalt. Nachdem alles Lösliche gelöst, der Kolben bis zur Marke aufgefüllt und der Inhalt gut gemischt ist, filtriert man durch ein trockenes Filter, entnimmt mit einer Pipette 10 ccm der klaren Lösung und läßt diese zu 100 ccm Ammoniummolybdatlösung fließen, welche zuvor in einem Becherglase gut angewärmt wurde. Nach tüchtigem Umschütteln läßt man die Flüssigkeit 20 Minuten an einem mäßig warmen Orte stehen und verfährt übrigens wie bei der Phosphorbestimmung in Erzen (S. 43).

Bestimmung der Phosphorsäure im Thomasmehl[1]. α) der Gesamtphosphorsäure. Wesen des Verfahrens. Man scheidet die Phosphorsäure in der ursprünglich schwefelsauren, dann aber mit Ammoniak im Überschuß versetzten Lösung, die fast frei ist von Kieselsäure, mit Magnesialösung ab, indem man das Mitfallen von Eisen und Tonerde durch Zusatz von Zitronensäure verhindert, und wägt sie schließlich nach starkem Glühen als Magnesiumpyrophosphat[2]. Vgl. auch S. 44.

Erforderliche Lösung von zitrathaltiger Magnesiamixtur nach P. Wagner:

1. 2000 g Zitronensäure werden in 20 proz. Ammoniak gelöst, darauf wird mit 20 proz. Ammoniak auf 10 Liter verdünnt.

---

[1]) Nach den Vereinbarungen des Verbandes landwirtschaftlicher Versuchsstationen im Deutschen Reiche. — Entnommen dem Buche: Dr. J. König, Die Untersuchung landwirtschaftlich und gewerblich wichtiger Stoffe. 3. Aufl., 1906. — Siehe dazu: „Die Entwickelung der Thomasmehlanalyse." Chem.-Ztg. 1909, S. 262, 274, 283.

[2]) Jörgensen hat allerdings nachgewiesen (Zeitschr. f. analyt. Chem. 1906, S. 293), daß die Ergebnisse fast stets zu hoch ausfallen, da der Niederschlag durch Calciumverbindungen, Sulfate, Arsensäure und Kieselsäure verunreinigt sein kann. Er empfiehlt deshalb, in Salzsäure zu lösen, ähnlich dem oben beschriebenen Verfahren, mit Molybdatlösung bei 50° C zu fällen, nach 10 Minuten in Wasser abzukühlen, zu filtrieren und schließlich nach seinem auf S. 46 mitgeteilten Verfahren zu handeln (15 bis 20 ccm Magnesiumchloridlösung zur Fällung benutzen). Sollte sich der Molybdatniederschlag in Ammoniak nicht klar lösen, so gibt man einige Kubikzentimeter Zitratlösung hinzu, wonach beim Erwärmen Klärung eintritt.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0176-2 DFG

2. 550 g kristallisiertes Chlormagnesium und 700 g Chlorammonium werden in 6,5 Liter Wasser gelöst, dann wird mit 3,5 Liter 8 proz. Ammoniakflüssigkeit auf 10 Liter aufgefüllt und die Lösung nach mehrtägigem Stehen filtriert.

1 Liter von Lösung 1. wird dann mit 1 Liter von Lösung 2. vereinigt und gemischt.

Ausführung der Bestimmung. 5 g Phosphatmehl werden in einem Viertelliterkolben von hartem Kaliglase mit Wasser durchfeuchtet und mit 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt. Darauf erhitzt man den Kolben auf dem Sandbade oder auf freier Flamme, bis sich weiße Dämpfe entwickeln. Alsdann läßt man abkühlen, füllt bis zur Marke mit Wasser auf und sorgt für eine gute Mischung. Man filtriert durch ein trockenes Filter, entnimmt von dem Filtrate 50 ccm mit der Pipette und bringt sie in ein Becherglas. Ohne Rücksicht darauf, daß die Flüssigkeit sich womöglich bei längerem Stehen trübt, gibt man 50 ccm der zitrathaltigen Magnesiamixtur hinzu, rührt tüchtig um und läßt am besten 10 bis 12 Stunden in der Kälte stehen [1]). Dann filtriert man, wäscht mit 2 proz. Ammoniak aus und verfährt im übrigen, wie auf S. 45 angegeben ist. Das Gewicht des Niederschlages wird mit 63,76 multipliziert, um die Prozente an Phosphorsäure zu erhalten.

β) der zitronensäurelöslichen Phosphorsäure. Allgemeines. Die mit dem Thomasmehl angestellten Düngeversuche haben ergeben, daß nicht die ganze vorhandene Phosphorsäure den Pflanzen zugute kommt, sondern ein Teil davon überhaupt nicht von ihnen aufgenommen wird. Weiter haben die Versuche gezeigt, daß für die Beurteilung des Thomasmehls als Düngemittel nur die in Zitronensäure von ganz bestimmter Konzentration lösliche Phosphorsäure in Frage kommt.

Wesen des Verfahrens. Die Fällung der in 2 proz. Zitronensäure gelösten Phosphorsäure geschieht ganz so wie bei α), doch ist Bedacht darauf zu nehmen, daß nicht infolge eines hohen Kieselsäuregehaltes des Thomasmehls der Niederschlag durch Kieselsäure verunreinigt ist [2]).

Erforderliche Lösungen: 1. Konzentrierte Zitronensäurelösung. Genau 1 g chemisch reine, kristallisierte, unverwitterte Zitronensäure wird in Wasser gelöst und die Lösung auf genau 10 Liter verdünnt. Dieser Lösung werden 5 g Salicylsäure beigefügt.

---

[1]) P. Wagner rührt 30 Minuten in einem Becherglase aus und filtriert dann sofort oder innerhalb der nächsten zwei Stunden durch einen Gooch- oder Neubauertiegel.

[2]) Auch hier bevorzugt Jörgensen (a. a. O.) ganz entschieden die Molybdän-Magnesiummethode (S. 162, Anm. 2) mit der Begründung, daß bei der Kellner-Böttcherschen die Ergebnisse zu hoch gefunden würden.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0177-8 DFG

2. Verdünnte Zitronensäurelösung (2 proz.). Genau 1 Volumteil konzentrierte Zitronensäurelösung wird mit 4 Volumteilen Wasser verdünnt. Sie ist weniger haltbar als Lösung 1.

Ausführung der Bestimmung. 5 g des natürlichen oder bei vorhandenen groben Stückchen durch ein 2 mm-Sieb gesiebten Thomasmehls werden in einen 500 ccm-Kolben mit Marke gebracht, in welchen man vorher, um ein Zusammenballen des Mehles zu verhüten, 5 ccm Alkohol gegeben hatte. Der Kolben wird nun mit 2 proz. Zitronensäurelösung, deren Temperatur 17,5° C beträgt[1]), bis zur Marke gefüllt. Die Flasche wird mit einem Kautschukstopfen verschlossen und ohne Verzug 30 Minuten in einen Rotierapparat gebracht, der sich 30- bis 40 mal in der Minute um seine Achse dreht. Der Rotierapparat nach P. Wagner ist zusammen mit einem kleinen Heißluftmotor in Fig. 26 abgebildet und vollständig fertig zum Gebrauch von der Firma Ehrhard u. Metzger in Darmstadt zu beziehen. Die Mischung wird nach dem Schütteln sofort durch ein großes, trockenes Faltenfilter filtriert; wenn das Durchlaufende anfangs trübe sein sollte, wird es nochmals über das Filter gegossen.

Nunmehr wird mit dem Filtrat zunächst eine Vorprüfung über die Menge der gelösten Kieselsäure angestellt. Sie wird nach O. Kellner[2]) folgendermaßen ausgeführt: 50 ccm des zitronensauren Auszuges werden mit 50 ccm ammoniakalischer Zitratlösung (Lösung 1. bei α) ungefähr eine Minute lang gekocht und dann fünf bis zehn Minuten beiseite gestellt. Ist ein die Böttchersche direkte Fällung störender Gehalt an Kieselsäure vorhanden, so scheidet sich aus der Lösung ein in Salzsäure nicht vollständig auflösbarer Niederschlag aus.

Fällt die Kellnersche Reaktion positiv aus, so ist vor der Ausfällung der Phosphorsäure die Kieselsäure abzuscheiden. Das geschieht so: 100 ccm des zitronensauren Auszuges werden unter Zusatz von 7,5 ccm Salzsäure von 1,12 spez. Gew. auf dem Wasserbade zu einem nicht mehr nach Salzsäure riechenden Sirup eingedampft; der Abdampfrückstand wird noch heiß mit 1,5 bis 2 ccm Salzsäure (1,12 spez. Gew.) gründlich verrührt und mit so viel Wasser gelöst, als zum Auffüllen zu 100 ccm erforderlich ist, in 50 ccm des durch ein trockenes Filter gelaufenen Filtrats wird die Phosphorsäure dann mit zitrathaltiger Magnesialösung ausgefällt.

Im Falle die Kellnersche Reaktion nicht die Anwesenheit von viel Kieselsäure erwiesen hat, fällt man gleich mit zitrathaltiger Magnesialösung und verfährt ganz wie bei α).

d) Die Bestimmung des Schwefels. Allgemeines. Eine Schwefelbestimmung kommt vornehmlich bei Untersuchung der Schlacken

[1]) Die Temperatur ist genau innezuhalten, auch der Raum, in dem der Rotierapparat steht, soll diese Temperatur aufweisen.

[2]) Chem.-Ztg. 1902, S. 1151.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0178-3 DFG

von Kokshochöfen vor, welche bis zu 4 v. H. Schwefel enthalten können. Schlacken der Holzkohlenhochöfen enthalten selten mehr als 1 v. H.

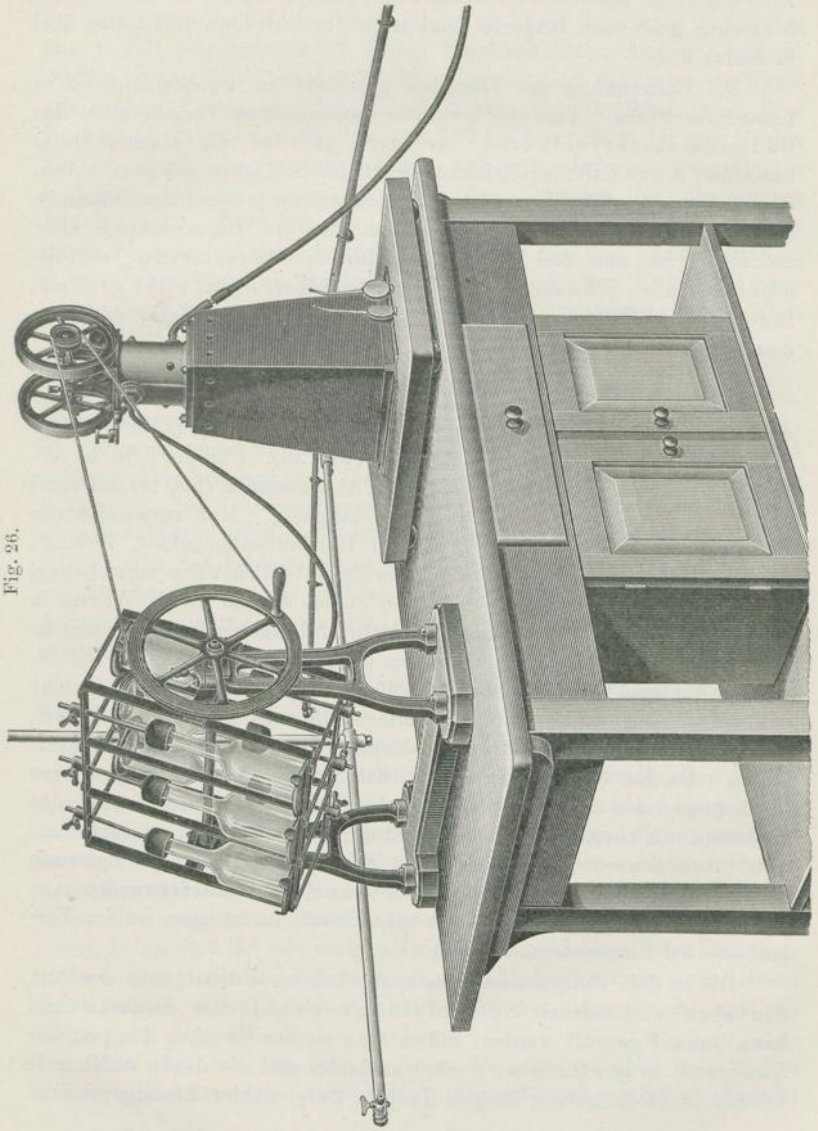


Fig. 26.

Schwefel, gewöhnlich weniger; Schlacken des Thomas- und basischen Martinverfahrens 0,1 bis 0,5 v. H., des Bessemer- und sauren Martinverfahrens selten über 0,1 v. H. In allen noch frischen Schlacken ist

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0179-2

sämtlicher Schwefel in Vereinigung mit einem Metall als Sulfid vorhanden, welches bei der Behandlung der Schlacke mit Salzsäure unter Entwickelung von Schwefelwasserstoff zerlegt wird; in kalkreichen Schlacken geht beim längeren Lagern an der Luft das Sulfid zum Teil in Sulfat über.

Die Bestimmung des Schwefels geschieht am zweckmäßigsten in besonderer Probe. Von den hierunter beschriebenen Verfahren ist das Cadmiumacetatverfahren besonders gut für die Untersuchung basischer, durch Salzsäure leicht zersetzbarer Schlacken geeignet, sofern sie nicht etwa der Einwirkung der Luft monatelang preisgegeben waren [1]; das Schmelzverfahren eignet sich für die Untersuchung aller Schlacken, hat aber den Nachteil, daß mit dem Baryumsulfat, welches schließlich allen Schwefel enthält und gewogen wird, bei nicht genauem Innehalten der Bedingungen (S. 50) leicht auch andere Salze ausfallen, man also zu hohe Ergebnisse erhält.

Cadmiumacetatverfahren. Es beruht im wesentlichen auf den gleichen Vorgängen wie die Schwefelbestimmung im Eisen (S. 129). Man benutzt auch den gleichen Apparat (Fig. 23). Für die Erlenmeyerkolben *dd* nimmt man etwas reichlichere Abmessungen (150 bis 200 ccm) und füllt sie mit je 50 ccm Calciumacetatlösung. Man verwendet von Kokshochofenschlacken 1 bis 2 g, von Holzkohlenhochofen-, Puddel-, Thomas- oder sonstigen Schlacken 3 bis 5 g in tunlichst fein zerriebenem Zustande. Mit der Probe bringt man 30 bis 40 ccm heißes Wasser in den Kolben, alsdann öffnet man den Hahn des Kohlensäureapparates so weit, daß ein mäßig starker Gasstrom durch den Kolben hindurchgeht, und erhitzt zum Sieden. Durch die Bewegung der Flüssigkeit, welche das Sieden veranlaßt, wird das Zusammenballen der Schlacke verhindert. Nun erst läßt man konzentrierte Salzsäure in die siedende Flüssigkeit laufen. Da bei dem Eintreten der kalten Säure in den Kolben eine Verdichtung der den Kolben anfüllenden Dämpfe stattfindet, muß das Einlassen mit Vorsicht geschehen, und der Kohlensäurestrom darf nicht unterbrochen werden, damit nicht ein Zurücktreten der Cadmiumlösung in den Kolben stattfinde. Für jedes Gramm Schlacke verwendet man 20 bis 25 ccm Salzsäure von 1,19 spez. Gew. Im übrigen ist der Verlauf wie bei Eisenuntersuchungen.

Die in dem Kolben zurückbleibende Lösung enthält, wie erwähnt, den etwa vorhandenen Schwefelsäuregehalt der Schlacke und kann hierauf geprüft werden, indem man sie zur Trockne dampft, die Kieselsäure in gewöhnlicher Weise abscheidet und die davon abfiltrierte Lösung in Siedhitze mit einigen Tropfen Baryumchloridlösung versetzt.

---

[1]) Bei Schlacken, die das Eisen auch in der Oxydstufe enthalten, muß man befürchten, daß ein Teil des Schwefelwasserstoffs oxydiert und infolgedessen etwas zu wenig Schwefel gefunden wird.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0180-3 DFG

Schmelzverfahren. Das Verfahren wird in ganz ähnlicher Weise wie die Schwefelbestimmung in Erzen (S. 50) durchgeführt. Man mischt 2 bis 3 g der fein gepulverten Schlacke mit der gleichen Menge des auch für die Schwefelbestimmung in Erzen benutzten Gemisches aus 1 Teil Salpeter mit 15 Teilen Natriumkaliumcarbonat[1]), erhitzt 20 Minuten im Platintiegel auf mäßige Rotglut, löst die gesinterte Masse mit heißem Wasser aus dem Tiegel, bringt die Flüssigkeit samt dem Rückstande in einen Meßkolben von 300 ccm, verdünnt bis zur Marke, filtriert durch ein trockenes Filter und entnimmt von dem Durchlaufenden 250 ccm, entsprechend $^5/_6$ der Einwage, für die weitere Untersuchung. Nachdem man die in Lösung gegangene Kieselsäure durch Eindampfen mit Salzsäure zur Trockne unlöslich gemacht und in gewöhnlicher Weise abgeschieden hat, fällt man die Schwefelsäure aus der heißen Lösung durch Zusatz von Baryumchloridlösung und verfährt, wie auf S. 50 beschrieben ist.

e) Die Bestimmung der Alkalien. Allgemeines. Alkalien, insbesondere Kaliumoxyd, fehlen niemals in Hochofenschlacken; in kleineren Mengen finden sie sich mitunter auch in Thomas- und anderen Frischschlacken. Ihre Bestimmung ist nicht gerade immer notwendig, bei Untersuchung von Hochofenschlacken aber bisweilen zweckmäßig und wird am besten in besonderer Probe ausgeführt. Bestimmt man den Schwefelgehalt nach dem Cadmiumverfahren, wie vorstehend beschrieben, so läßt sich die hinterbleibende Lösung für die Alkalienbestimmung verwenden, sofern die Einwage ausreichend bemessen war.

Ausführung der Bestimmung. Man löst 5 g Schlacke in einer Porzellanschale in Salzsäure, verdampft zur Trockne, befeuchtet den Rückstand mit Salzsäure, löst das Lösliche in Wasser und filtriert. Fast immer gehen die Alkalien hierbei vollständig in Lösung, auch wenn die zurückbleibende Kieselsäure noch Tonerde oder andere Körper enthalten sollte; will man jedoch ganz sicher gehen (zumal dann, wenn bei der Untersuchung des Rückstandes mit dem Glasstabe noch knirschende Körnchen vorhanden sind), so trocknet man den Rückstand, äschert das Filter ein, bringt den Rückstand samt der Filterasche in einen Platintiegel, befeuchtet ihn mit einigen Tropfen Schwefelsäure, setzt Flußsäure zu und verjagt die Kieselsäure durch allmähliches Erhitzen unter einem Dunstabzuge. Der Rückstand wird mit Wasser aufgenommen und die Lösung mit der vorhandenen vereinigt.

Man fügt nun zu der in einem Erlenmeyerkolben befindlichen Flüssigkeit Ammoniak in geringem, Schwefelammonium in ziemlich

[1]) Bei Untersuchung kieselsäurereicher Schlacken vom Holzkohlenhochofen-, Bessemer- oder sauren Martinbetriebe ist ein etwas reichlicherer Zusatz des Gemisches — die anderthalbfache bis doppelte Menge des Schlackengewichts — ratsam.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0181-9 DFG

reichlichem Überschuß, füllt den Kolben bis zum Halse mit Wasser, verkorkt ihn und läßt ihn 12 Stunden ruhig stehen. Eisen, Mangan, Chrom, Aluminium, Titan und Phosphor fallen aus. Der Niederschlag wird unter tunlichstem Abschluß der Luft filtriert und mit schwefelammoniumhaltigem Wasser ausgewaschen; die Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und zur Verjagung des Schwefelwasserstoffs gekocht, dann wird durch Ammoniumoxalat aus der zuvor wieder mit Ammoniak im Überschuß versetzten, siedend heißen Lösung die Kalkerde gefällt[1]). Nach mehrstündigem Stehen wird filtriert, ausgewaschen, die Lösung zur Trockne verdampft und der Rückstand zur Entfernung der reichlich vorhandenen Ammoniaksalze in einer Platinschale geglüht. Das Hinterbleibende löst man in verdünnter Salzsäure, fügt Ammoniak und reines Ammoniumphosphat hinzu, um die Magnesia auszuscheiden. Nach 12stündigem Absitzen wird filtriert, die Lösung zur Verjagung des überschüssigen Ammoniaks anhaltend erwärmt oder eingedampft, schwach angesäuert, mit Eisenchloridlösung versetzt, bis sie gelblich erscheint, mit Ammoniumcarbonatlösung neutralisiert und gekocht, wodurch Eisenoxyd nebst der gesamten überschüssig zugesetzten Phosphorsäure niedergeschlagen werden (der Niederschlag muß bei hinreichender Menge zugesetzten Eisenchlorids rotbraun aussehen); nach dem Filtrieren und Auswaschen wird die Flüssigkeit zur Trockne verdampft und der Rückstand geglüht. Die Alkalien bleiben als Chloride zurück. Ist nur Kaliumchlorid zugegen, so bedarf es keines weiteren Verfahrens; ist neben Kalium- auch Natriumchlorid anwesend, und hält man eine getrennte Bestimmung für notwendig, so löst man, nachdem beide Salze gemeinschaftlich gewogen sind, in ganz wenig Wasser auf, setzt Platinchlorid im Überschuß hinzu, dampft bei gelinder Wärme bis fast zur Trockne ein, fügt Weingeist zu dem Rückstande, läßt einige Stunden bedeckt stehen, filtriert auf ein bei 130° getrocknetes und gewogenes Filter, wäscht mit Weingeist aus, trocknet wieder bei 130° und wägt das zurückbleibende Kaliumplatinchlorid (entsprechend 30,71 v. H. Kaliumchlorid). Der Gewichtsunterschied gibt den Natriumchloridgehalt. Aus der Menge der gefundenen Chloride ergibt sich der Gehalt der Schlacke an den Oxyden. 100 Teile Kaliumchlorid entsprechen 63,20 Teilen Kaliumoxyd, 100 Teile Natriumchlorid 33,08 Teilen Natriumoxyd.

f) Die Bestimmung des Vanadins. Man verfährt wie bei der Bestimmung in Erzen (S. 57).

B. Die Gesamtuntersuchung. Allgemeines. Für die Bestimmung des Schwefels, der Alkalien, auch der Vanadinsäure, falls

[1]) Zu beachten ist, daß käufliches Ammoniumoxalat mitunter feste Alkalien enthält und in diesem Falle erst durch Umkristallisieren gereinigt werden muß, wenn es bei der Alkalienbestimmung benutzt werden soll.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0182-4 DFG

solche zugegen ist und Beachtung finden soll, benutzt man besondere Proben und verarbeitet sie, wie unter A. angegeben ist; die übrigen Schlackenbestandteile lassen sich in gemeinschaftlicher Probe bestimmen.

Ausführung der Bestimmung. Man behandelt 1 g Schlacke mit Salzsäure, fügt, wenn keine Einwirkung mehr stattfindet, zur Umwandlung des Eisenchlorürs in Chlorid Salpetersäure hinzu, verdampft zur Trockne und scheidet die Kieselsäure in der auf S. 52 beschriebenen Weise ab.

Hochofenschlacken enthalten bisweilen Titansäure, welche neben der Kieselsäure vollständig oder annähernd vollständig zurückbleibt, da hier die größere Menge Eisenchlorid fehlt, welche sie bei Erzuntersuchungen löslich macht (S. 145). Man trennt sie von der Kieselsäure, indem man diese nach dem Wägen durch Zusatz von Flußsäure, Eindampfen und Glühen verjagt. Kleine Mengen Titansäure können auch in Frischfeuer-, Puddel-, Bessemer-, Thomas- und Martinschlacken auftreten und gehen dann, da diese Schlacken reicher an Eisen sind, mit diesen in Lösung. Wegen ihrer sehr geringen Menge besitzt ihre Anwesenheit in diesen Schlacken jedoch keine Bedeutung und kann bei Untersuchungen für den Betrieb vernachlässigt werden.

Die von der Kieselsäure (Titansäure) ablaufende Lösung wird nach dem Acetatverfahren (S. 63) behandelt, und zwar unter Berücksichtigung der auf S. 70 und 75 besprochenen Abweichungen, sofern die Vorprüfung die Anwesenheit von Baryum, Strontium oder Chrom ergeben hatte.

Enthält die Lösung jedoch verhältnismäßig wenig Eisenoxyd und Tonerde neben viel Phosphorsäure (Lösungen der Thomasschlacken), so würde der anwesende Eisenoxyd- und Tonerdegehalt nicht zur Fällung der Phosphorsäure ausreichen und deshalb entweder Kalkerde mit ausfallen oder Phosphorsäure in Lösung bleiben. Zur Vermeidung dieses Fehlers fügt man in solchem Falle zu der Lösung vor dem Neutralisieren mit Natriumcarbonat reine Eisenchloridlösung, bis der beim Neutralisieren anfänglich sich bildende Niederschlag eine deutlich braune Farbe besitzt, und bestimmt den Eisengehalt der Schlacke maßanalytisch in besonderer Probe[1]).

Bei Untersuchung von Hochofenschlacken, welche reich an Tonerde, aber arm an Eisenoxydul sind, läßt sich der durch Acetat entstehende Niederschlag gewöhnlich schlecht filtrieren und auswaschen. Die Arbeit wird erleichtert, wenn man auch in diesem Falle von der zur Titerstellung der Zinnchlorürlösung bestimmten Eisenlösung (S. 22)

---

[1]) Verwendet man als Zusatz die zur Titerstellung der Zinnchlorürlösung bestimmte Eisenchloridlösung (S. 22) und mißt davon eine bestimmte Menge ab, so kann man durch Rechnung den wirklichen Eisengehalt der Schlacke finden, ohne eine besondere Probe lösen zu müssen.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0183-0 DFG

eine abgemessene Menge (10 bis 25 ccm) vor der Fällung zusetzt und deren Eisengehalt später bei der Berechnung in Rücksicht zieht[1]).

Den Niederschlag von basisch essigsaurem Eisen und Aluminium, welcher zugleich alle Phosphorsäure enthält, kann man, nachdem er in Salpetersäure gelöst wurde, wie bei Erzuntersuchungen teilen, um den einen Teil für die Bestimmung der Phosphorsäure nach dem Molybdatverfahren, den anderen Teil zur Bestimmung des Eisens und der Tonerde zu verwenden.

Manganoxydul, Kalkerde und Magnesia werden in der von dem Acetatniederschlage ablaufenden Lösung ebenso wie bei Erzuntersuchungen bestimmt. Ist die Schlacke jedoch sehr reich an Kalkerde (Kokshochofenschlacken, Thomasschlacken), so ist es rätlich, die Lösung nach der Ausfällung des Mangans zu teilen, um nicht einen allzu beträchtlichen Niederschlag zu erhalten, und nur die Hälfte bis ein Viertel der gelösten Probe für die Bestimmung der Kalkerde und Magnesia zu verarbeiten.

---

[1]) Bewährt hat sich auch ein Zusatz von in Wasser aufgeschlämmten Filterfasern, bevor die Lösung erhitzt wurde.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0184-6 DFG

Tafel zur Berechnung der Analysen.

Elemente und Atomgewichte	Gefunden	100 Teile entsprechen	Elemente und Atomgewichte	Gefunden	100 Teile entsprechen
Aluminium 27,1	$AlPO_4$	22,19 Al 41,81 Al_2O_3	Natrium 23,05	$NaCl$	53,08 Na_2O
Antimon 120,2	Sb_2O_4	78,97 Sb	Nickel 58,7	NiO	78,58 Ni
Arsen 75,0	As_2S_3 $Mg_2As_2O_7$	60,93 As 48,72 As	Phosphor 31,0	$P_2O_5 . 24\,MoO_3$ $Mg_2P_2O_7$	1,723 P 3,947 P_2O_5 27,84 P 63,76 P_2O_5
Baryum 137,40	$BaSO_4$	65,79 BaO			
Blei 206,9	$PbSO_4$	68,29 Pb	Sauerstoff 16,0	H_2O	88,90 O
Chlor 35,45	—	—	Schwefel 32,06	$BaSO_4$	13,75 S 34,33 SO_3
Chrom 52,1	Cr_2O_3	68,48 Cr	Silicium 28,4	SiO_2	47,02 Si
Eisen 55,9	Fe_2O_3	69,96 Fe 89,98 FeO	Strontium 87,6	$SrSO_4$	56,36 SrO
Kalium 39,15	KCl K_2PtCl_6	63,20 K_2O 19,41 K_2O 30,71 KCl	Titan 48,1	TiO_2	60,12 Ti
Kobalt 59,0	CoO	78,66 Co	Vanadin 51,2	V_2O_5	56,14 V
Kohlenstoff 12,0	CO_2	27,27 C	Wolfram 184,0	WO_3	79,31 W
Kupfer 63,6	CuO	79,90 Cu	Zink 65,4	ZnS	67,14 Zn
Magnesium 24,36	$Mg_2P_2O_7$	36,24 MgO	Zinn 119	SnO_2	78,80 Sn
Mangan 55,0	Mn_3O_4	72,05 Mn			

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0185-2 DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0186-7
DFG

SACHVERZEICHNIS.

A.

Acetatverfahren für Erzuntersuchungen 63.
—, — Schlackenuntersuchungen 169.
Ätherverfahren 58.
Alkalien, Bestimmung in Schlacken 167.
Aluminium, Bestimmung im Eisen 153.
— — in Erzen und Schlacken, siehe Tonerde.
Ammoniummolybdatlösung, Bereitung 12, Fußanmerkung 2.
Ammoniummolybdatverfahren für Erzuntersuchungen 40 u. 43.
Antimon in Erzen, qualitativ 12.
— — —, quantitativ 73.
— im Eisen, qualitativ 82.
— — —, quantitativ 136.
Arsen in Erzen, qualitativ 11.
— — —, quantitativ 47.
— — —, — bei Gesamtuntersuchung 72.
— im Eisen, qualitativ 83.
— — —, quantitativ 136.
Auflösen der Erze 5.
— des Eisens 80.
— der Schlacken 159.

B.

Baryum in Erzen, qualitativ 16.
— — —, quantitativ 70.
— in Schlacken 169.
Blei in Erzen, qualitativ 13.
— — —, quantitativ 72.
Blumendraht 27 u. 28.
Brunckes Nickelbestimmung im Eisen 143.
Büretten 20, 26.

C.

Calciumoxyd, siehe Kalkerde.
Campagne, Verfahren zur Vanadinbestimmung 57, 149.
Carbidkohle im Eisen, Bestimmung 105.
Chamäleonlösung:
für Eisenbestimmung 26.
„ Manganbestimmung 32.
„ Phosphorbestimmung 41.
„ Chrombestimmung 55.
„ Vanadinbestimmung 57.
„ Kalkerdebestimmung 67.
Chamäleonverfahren 25.
Chloratverfahren für Manganbestimmung 109.
Chlorverfahren zur Kohlenstoffbestimmung 95.
Chrom in Erzen, qualitativ 10, 17.
— — —, quantitativ 55.
— — —, — bei der Gesamtuntersuchung 75.
— im Eisen, qualitativ 82.
— — —, quantitativ 138.
— in Schlacken 169.
Chromeisen, Auflösen 82.
— Kohlenstoffbestimmung im 95, 98.
— Siliciumbestimmung im 109.
Chromsäurelösung für Gesamtkohlenstoffbestimmung 85.
— — Graphitbestimmung 97.
Chromschwefelsäureverfahren für Kohlenstoffbestimmung 85.
Colorimetrische Kohlenstoffbestimmung, Manganbestimmung, Schwefelbestimmung, siehe kolorimetrische Kohlenstoffbestimmung.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0187-3
DFG

D.

Diabas, Untersuchung 77.
Dolomit, Untersuchung 77.

E.

Eggertz' Kohlenstoffbestimmung 100.
— Schwefelbestimmung 123.
Eisenbestimmung in Erzen 18.
— bei Gesamtuntersuchungen 65.
— in Zuschlägen 78.
Eisenbestimmung in Schlacken 161.
Eisenchloridlösung 22, 23, 27.
Eisenoxyd zur Titerstellung 27.
Eisenvitriollösung für Chrombestimmung 55.
— — das Chloratverfahren 110.
— — — Persulfatverfahren 39, Anmerkung 3.
Elektrolyteisen zur Titerstellung 27.
Emmerton, Phosphorbestimmung 40.
Erze 1.
—, Probenehmen 1.
—, Trocknen 5.
—, Auflösen 5.
—, qualitative Prüfung 8.
—, quantitative Untersuchung 18.

F.

Ferrosilicium, siehe Siliciumeisen.
Feuchtigkeitsbestimmung in Erzen 18.
Flußsäure zum Auflösen 7, 81.

G.

Gesamtkohlenstoff im Eisen 84.
— — —, gewichtsanalytisch nach Särnström 85.
— — —, — durch direkte Verbrennung 90.
— — —, — nach dem Chlorverfahren 95.
— — —, kolorimetrisch 100.
Graphitbestimmung im Eisen 103.

H.

Hampes Manganbestimmung 109.
Härtungskohle im Eisen 106.
Hinrichsen, Chrombestimmung neben Wolfram 141.
—, Phosphorbestimmung im Wolframstahl 123.
—, Wolframbestimmung neben Chrom 141.

J.

Jodlösung zum Zinnchlorürverfahren 20.
Jörgensen, Phosphorbestimmung 46.

K.

Kaliapparate 88, 93.
Kalilauge für Kohlenstoffbestimmung 85.
Kaliumpermanganatlösung, siehe Chamäleonlösung.
Kaliumpermanganatverfahren, siehe Chamäleonverfahren.
Kalkerde, Bestimmung in Erzen 66.
—, — — Zuschlägen 78.
—, — — Schlacken 170.
Kalkstein, Untersuchung 77.
Karbidkohle, siehe Carbidkohle.
Kiesabbrände 1.
Kieselsäure in Erzen, qualitativ 8.
— — —, quantitativ 51.
— — Schlacken, quantitativ 169.
— — Zuschlägen 78.
v. Knorres Chrombestimmung neben Wolfram 140.
— Manganbestimmung 37, 112.
— Wolframbestimmung 146.
— — neben Chrom 148.
Kobalt in Erzen, qualitativ 16.
— — —, quantitativ 69.
— im Eisen, qualitativ 82.
— — —, quantitativ 144, Anm. 1.
Kohlensäure, Bestimmung in Erzen 60.
—, — — Zuschlägen 78.
Kohlenstoff im Eisen, qualitativ 82.
— — —, quantitativ 84.
Kolorimetrische Kohlenstoffbestimmung 100.
— Manganbestimmung 117.
— Schwefelbestimmung 123.
Kupfer in Erzen, qualitativ 9, 14.
— — —, quantitativ 74.
— im Eisen, qualitativ 82.
— — —, quantitativ 136.

M.

Magnesia, Bestimmung in Erzen 67.
—, — — Zuschlägen 78.
—, — — Schlacken 170.
Magnesiaverfahren für Phosphorbestimmung 44, 46, 123.
Mangan in Erzen, qualitativ 10.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0188-9
DFG

Mangan in Erzen, quantitativ (maßanalytisch nach Volhard-Wolff) 31.
—, — —, quantitativ, Persulfatverfahren 37.
— — —, bei Gesamtuntersuchungen 66.
— — Zuschlägen 78.
— im Eisen, qualitativ 82.
— — —, maßanalytische Bestimmung 109 bis 116.
— — —, kolorimetrische Bestimmung 117.
— in Schlacken 161.
Manganerze 1, 37.
Mangansulfatphosphorsäurelösung 30, Anm. 1.
Meineckes Phosphorbestimmung in Erzen 43.
— — im Eisen 121, 122.
Molybdän im Eisen, qualitativ 83.
— — —, quantitativ 148.
Molybdatlösung, siehe Ammoniummolybdatlösung.
Molybdatverfahren für Phosphorbestimmung 40.

N.

Natriumoxalat zur Titerstellung 34.
Nickel in Erzen, qualitativ 16.
— — —, quantitativ 69.
— im Eisen, qualitativ 82.
— — —, quantitativ 143.

O.

Organische Körper in Erzen 5, 61.
Oxalsäure und Salze derselben zur Titerstellung 34.

P.

Papierfäserchen zum Filtrieren 170, Anmerkung 1.
Persulfatverfahren für Manganbestimmung in Manganerzen 37.
— — — im Eisen 112.
Phosphor in Erzen, qualitativ 12.
— — —, quantitativ 40.
— — — bei Gesamtuntersuchungen 64.
— — Zuschlägen 78.
— im Eisen, qualitativ 82.
— — —, quantitativ 119.
— — Wolframstahl, quantitativ 123.
— in Schlacken 161.
Phosphorsäure, Gesamt- im Thomasmehl 162.
—, zitronensäurelösliche — im Thomasmehl 163.
Probenehmen bei Erzen 1.
— — Eisen 79.
— — Schlacken 158.

Q.

Qualitative Prüfung der Erze 8.
— — des Eisens 82.
— — der Schlacken 160.
Quantitative Bestimmungen, siehe Eisen, Mangan usw.
Quecksilberchloridlösung 30.

R.

Reinhardts Eisenbestimmung 25.
Roheisen, Untersuchung 78.
—, Probenehmen 79.
—, Auflösen 80.
—, qualitative Prüfung 82.
—, quantitative Untersuchung 83.
Rothes Ätherverfahren 58.

S.

Särnströms Kohlenstoffbestimmung 85.
Sauerstoff, Bestimmung im Flußeisen 154.
Schlacke, Bestimmung im Schweißeisen 157.
Schlacken, Untersuchung 158.
—, Probenehmen 158.
—, Auflösen 159.
—, qualitative Prüfung 160.
—, quantitative Untersuchung 160.
Schmiedbares Eisen, Untersuchung 78.
— —, Probenehmen 79.
— —, Auflösen 80.
— —, qualitative Prüfung 82.
— —, quantitative Untersuchung 83.
Schultes Schwefelbestimmung 129.
Schwefel in Erzen, qualitativ 9.
— — —, quantitativ 49.
— — Zuschlägen 78.
— im Eisen, qualitativ 82.
— — —, quantitativ 123.
— — —, kolorimetrisch; nach Eggertz 123.
— — —, —; nach Wiborgh 125.
— — —, gewichtsanalytisch 129.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0189-7
DFG

Schwefel im Eisen, maßanalytisch 134.
— in Schlacken 164.
Silicium im Eisen, qualitativ 82.
— — —, quantitativ 106.
— — —, —; nach Rubricius 108.
Siliciumeisen, Auflösen 81.
—, Kohlenstoffbestimmung im 90, 95, 98.
—, Manganbestimmung im 81.
—, Siliciumbestimmung im 108.
Smithsche Manganbestimmung im Roheisen und Stahl (maßanalytisch) 114.
Spüllers Kohlenstoffbestimmung 100.
Stahl, siehe schmiedbares Eisen.
Stärkelösung, Bereitung 21, Fußanm. 1.
Stickstoff. Bestimmung im Eisen 155.
Strontium in Erzen, qualitativ 16.
— — —, quantitativ 70.
— — Schlacken 160, 169.

T.

Temperkohle im Eisen 84, 103.
Thomasmehl, Gesamtphosphorsäure 162.
—, zitronensäurelösliche Phosphorsäure 163.
Titan in Erzen, qualitativ 10.
— — —, quantitativ 52.
— — —, bei Gesamtuntersuchungen 65.
— im Eisen, qualitativ 82.
— — —, quantitativ 145.
— — Schlacken 160, 169.
Titerstellung der Chamäleonlösung für die Reinhardtsche Eisenbestimmung 26.
— — — — andere Verfahren 33, 34.
— — Zinnchlorürlösung 20.
Tonerde in Erzen 8, 59.
— — Schlacken 160, 170.
Tonerde in Zuschlägen 78.
Tonschiefer, Untersuchung 77.

U.

Ukenas Manganbestimmung 109.

V.

Vanadin in Erzen, qualitativ 17.
— — —, quantitativ 57.
— im Eisen, qualitativ 82.
— — —, quantitativ 149.
— in Schlacken 160, 168.
Volhard-Wolffs Verfahren für Manganbestimmung in Erzen 31, 35.
— — — — — im Eisen 113.

W.

Wassergehalt der Erze 5, 61.
Wiborghs Schwefelbestimmung 125.
Wolfram im Eisen, qualitativ 83.
— — —, quantitativ 146.
— — —, —; nach v. Knorre (Benzidinverfahren) 146.
— — —, —; nach Hinrichsen 141.

Z.

Zerkleinerung siehe Probenehmen.
Zink in Erzen, qualitativ 15.
— — —, quantitativ 67.
Zinnbestimmung im Eisen 150.
— — Weißblech 152.
Zinnchlorürlösung 21.
Zinnchlorürverfahren für Eisenbestimmung 19.
Zitrathaltige Magnesiamixtur 162.
Zuschläge, Untersuchung der 77.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0190-2
DFG

109.

17.

für Man-
1, 35.

ng 125.
83.

e (Ben-

en 141.

nen.

nbestim-

62.
7.

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0191-8
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0192-3
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0194-5
DFG

Universitäts- und
Landesbibliothek Düsseldorf
urn:nbn:de:hbz:061:2-21395-p0195-1
DFG