

Zeitschrift für angewandte Chemie.

1899. Heft 50.

Beitrag zur Bestimmung des Kohlenstoffs, des Kupfers und Mangans im Eisen.

Von
Otto Herting.

In Heft 37, S. 883 d. Zft. wurden Bedenken bez. Vorschläge bei der Bestimmung des C, Cu und Mn im Schmiedeisen von E. Murmann mitgetheilt. Ich möchte im Nachstehenden die Befürchtungen Murmann's widerlegen, dessen Vorschläge abändern und einige neue Winke zur richtigen Bestimmung obiger Elemente in den Legirungen, welche wir mit Roheisen, Stahl, Schmiedeeisen u. s. w. benennen, geben. Was zunächst die Probenahme von Eisen zur Bestimmung des Kohlenstoffs anbetrifft, so ist es allgemein üblich, dass man ohne Einfettung des Bohrers Spähne erzeugt — also trocken bohrt —, nur bei hartem (manganreichen) Material benutzt man die Feile oder nimmt das Zerkleinern im Stahlmörser vor. Die Bohrspähne, welche man mit eingefettetem Instrument erhält, sind so schwer zu reinigen, dass die Hüttenchemiker auf derartig zeitraubende Vorbereitungen verzichten müssen.

Eine zu heftige, also der Richtigkeit der Bestimmung Schaden bringende Reaction beim Einführen des Probirgutes mittels Glaseimerchen habe ich bei der grossen Anzahl der von mir angefertigten Koblenstoffbestimmungen nach der Corleis'schen Methode nie beobachtet, auch dann nicht, wenn das Eisen sehr feine Stückchen enthielt; man muss allerdings die Mischung von H_2SO_4 , $CuSO_4$ und Chromsäurelösung, welche befuß Zerstörung etwa vorhandener organischer Stoffe vor dem Eintragen der Probe zum Sieden erhitzt wurde, nahezu erkalten lassen, warm darf die Flüssigkeit aber immerhin noch sein, wenn man das Eimerchen mit dem Probirgut einführt. Eine Arbeitsweise zur schnellen Bestimmung des Kohlenstoffs, mit Umgehung des Corleis'schen Verfahrens und dessen kostspieliger Apparatur, die also in jedem Laboratorium ausgeführt werden kann und welche vollkommen zufriedenstellende Resultate ergibt, dürfte hier wohl Erwähnung finden. Diese Methode von J. G. Heid (Engin. and Mining Journal 63) lautet: Eisen wird in Kupferammoniumchlorid gelöst, der gesammte C durch ein Asbestfilter ab-

filtrirt, der Niederschlag mit warmem Wasser mehrmals ausgewaschen, dann mit Alkohol und endlich mit Äther behandelt. Das Asbestfilter wird in einen Rose'schen Tiegel gebracht und bei 120° getrocknet und Tiegel mit Inhalt gewogen. Man erhitzt dann über dem Bunsenbrenner im Sauerstoffstrom; nach 3 bis 5 Minuten ist der Verbrennungsprocess zu Ende. Der erkaltete Tiegel wird wieder gewogen. Die Differenz ergibt den Betrag des Gesamtkohlenstoffs. Für die Graphitbestimmung wird die abgewogene Eisenprobe in verdünnter Salpetersäure gelöst, der zurückbleibende Graphit wird auf einem Asbestfilter gesammelt und in derselben Weise behandelt, wie vorher angegeben.

Was nun die Bestimmung des Kupfers anbetrifft, so behauptet Murmann, dass man nur annähernde Resultate erhält, wenn man die Lösung des Eisens zur Kupferbestimmung benutzt, welche bereits zur Schwefelbestimmung gedient hat. Der Rückstand soll also noch Cu enthalten und müsste demnach noch ein Aufschliessen vorgenommen werden. Ich habe nun vielfach die Cu-Bestimmung mit der des Schwefels vereinigt und hatte dabei meistens Eisenproben mit einem Cu-Gehalt von 0,03 bis 0,18 Proc.; hierbei unterliess ich es nicht, mich des Öfteren zu überzeugen, ob der von der salzsäuren Lösung abfiltrirte Rückstand noch Schwefel bez. Kupfer enthielt, konnte aber niemals wägbare Mengen der beiden letzteren nachweisen.

Man gebraucht zur Cu- und S-Bestimmung gewöhnlich 10,0 g Probirgut und sollte man in dem Lösungsrückstand, welcher durch Aufschliessen und Wiederansäuern behandelt wird, immerhin durch Ammoniak, welches mit 1 bis 2 Tropfen Phenol versetzt ist (Jaworowski's sehr empfindliche Reaction), eine Färbung erhalten, wenn noch wägbare Mengen Kupfer im Rückstande verblieben sind. Mir ist der Nachweis von Kupfer im Lösungsrückstande bis jetzt nicht gelungen und glaube ich, dass sich die Eisenhüttenchemiker darin einig sind, dass bei der Behandlung von Eisen und Stahl mit Salzsäure sämmtliches etwa legirte Cu in Lösung geht, und dass der Gesamtschwefel als H_2S bez. als Methylsulfid in Freiheit gesetzt wird.

Bei einem relativ hohen Cu- und S-Gehalt eines Eisens wäre es ja möglich, dass beide Bestimmungen fehlerhaft ausfallen können, da sich vielleicht in Salzsäure unlösliches Cu S bilden dürfte. — Brugmann (Chem. N. 54, 290) hat nachgewiesen, dass bei der Bestimmung des S im Eisen durch Lösen in H Cl die Gegenwart von Cu unschädlich ist, wenn der Gehalt des letzteren unter 1 Proc. beträgt.

Zur Bestimmung des Mangans in Eisenlegirungen bedient man sich selten der gewichtsanalytischen Methode, am allerwenigsten wird man das Mn als Sulfid bestimmen, sondern zieht die Bestimmung als Pyrophosphat, wie dieselbe von Gooch und Austin (Z. f. anorg. Ch. 1898, 18, 339) beschrieben ist, vor. Man wägt allerdings wohl das Mangan als Mn S, erhält letzteres aber nicht etwa durch Fällen mit Schwefelammon, sondern führt das als Superoxydhydrat gefällte Mangan durch Reinigen und Glühen in $Mn_3 O_4$ über, und dieses Oxyd verwandelt man dann durch Glühen mit Schwefel im Rose'schen Tiegel in Schwefelmangan. Diese Methode hat Rürup (Chemzg. 1896, 285) in seiner Arbeit: „Vergleichende Manganbestimmungen in Stahl und Eisen“ ausführlich beschrieben.

Nun eignen sich aber alle gewichtsanalytischen Mn-Bestimmungen, der langen Zeitdauer wegen, nicht für die Praxis im Eisenhütten-Laboratorium; hier benutzt man die maassanalytische Methode nach Volhard-Wolff (Ledebur, Leitf. 1895, S. 79), welche bequem in einer Stunde ausführbar ist und genügend genaue Resultate gibt; ich mache aber darauf aufmerksam, dass der Factor für den Mangantiter nicht 0,2946, wie Ledebur angibt, sondern 0,308 (Fischer's Jahresber. 1898, 120) ist. Von der Richtigkeit dieser letzteren Zahl habe ich mich durch mehrere Controlanalysen überzeugt.

haupt nicht stehen oder äusserst leicht umkippen und müssen daher mit Klemmen befestigt oder auf irgend eine Weise, z. B. mit einem Bleiring beschwert werden. Es sind dies Manipulationen, die zumal bei schnellem Arbeiten mit einer grösseren Anzahl von Pyknometern immerhin umständlich und lästig sind. Oft werden überhaupt keine passenden Klemmen oder geeignete Beschwerungsmassen vorhanden sein.

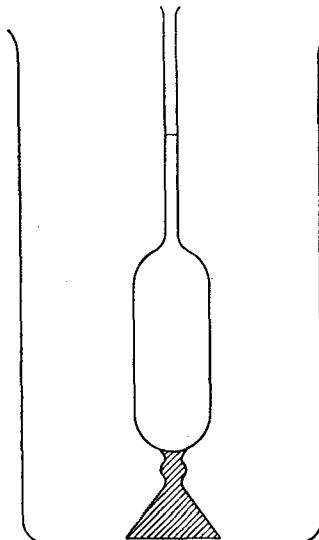


Fig. 302.

Das neue Pyknometer, dem eine grössere Stabilität gegeben ist, soll nun diesem Übelstande abhelfen. Wie aus Fig. 302 ersichtlich, ist dasselbe mit einem massiven polirten Glasfuss versehen worden, dessen Gewicht so ermittelt ist, dass das Pyknometer nicht unnöthig schwer wird und doch Masse genug besitzt, um mit Flüssigkeiten von sehr niedrigen specifischen Gewichten, wie Petroleumäther, Gasolin, Benzin, Ligroin, Äther u. s. w. gefüllt in einem Gefäss mit Wasser vollständig sicher zu stehen. Das Pyknometer ist selbst zu Bestimmungen des specifischen Gewichtes schwerer Flüssigkeiten zu empfehlen, indem die bisherigen mit solchen Flüssigkeiten gefüllten Pyknometer in nicht in Bewegung befindlichem Wasser zwar ruhig stehen, beim Umrühen desselben behufs Erreichung einer gleichmässigen Temperatur jedoch sehr leicht umkippen können. Die neue Form des Pyknometers bedingt zugleich einen weiteren Vortheil, der darin besteht, dass der Pyknometerkörper allseitig mit Wasser in Berührung gebracht werden kann, dessen Temperatur derselbe annehmen soll. Es wird also bei demselben eine schnellere Temperirung erreicht als bei den bisherigen Pyknometern in Flaschenform, deren Bodenfläche mit dem Wasser überhaupt nicht oder

Neues Pyknometer, speciell für die Bestimmung des specifischen Gewichtes leichter Flüssigkeiten.

Von

Dr. Heinrich Göckel.

(Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Thüringischen Glasinstrumentenfabrik von Alt, Eberhardt und Jäger in Ilmenau.)

Sämmtliche existirenden Pyknometerfläschchen haben bei ihrer Beschickung mit specifisch leichten Flüssigkeiten den grossen Nachtheil, dass dieselben zum Temperiren in ein Gefäss mit Wasser gebracht über-