

handenen Borsäure entsprechen würde, wenn wir die Proportion 71:139,7 zu Grunde legen.

Die folgenden Analysenresultate wurden erzielt:

1. Äquivalente Quantitäten von schwefelsaurem Mangan und Borax;
2. Schwefelsaures Mangan im kleinen Überschuß.

Der Glühverlust ist Wasser nebst einer Spur Borsäure.

	1	2
Glühverlust . . .	30,90	31,57
Manganoxydul . . .	26,78	28,82
Borsäure B_2O_3 . . .	42,36	39,69

Die Formel $MnO \cdot 2B_2O_3$ hätte, berechnet auf das Mangan, im ersten Falle $52,8 B_2O_3$ verlangt und im zweiten Falle $56,8 B_2O_3$.

Die Niederschläge fingen an, sich braun zu färben, schon während des Waschens und mehr beim Trocknen. Zugleich zeigt die Analyse dieser unreinen Produkte, daß wir in der Zusammensetzung auch das gebundene Wasser berücksichtigen müssen, und daß ein höherer Prozentsatz an Borsäure nötig ist, um das Produkt luftbeständig zu machen. Versuche, dies dadurch zu erreichen, daß die Salze in einer gesättigten Borsäurelösung gelöst wurden und zum Waschen gesättigte Borsäurelösung benutzt wurde, hatten nicht zur Folge, daß ein borsäurerreicheres Produkt erzielt wurde, sondern beeinflußten die Ergebzigkeit wesentlich ungünstig. Borsäure und Mangan treten in den meisten Fällen in Lösung so auf, daß auf $MnO \cdot 3B_2O_3$ kommen.

Wir haben weiter festgestellt, daß der zuerst entstehende Niederschlag schon dissoziiert ist, sodaß es vollends ausgeschlossen ist, ein der Reaktion entsprechendes Salz auf diese Weise herzustellen.

Werden jedoch solche an Borsäure arme Verbindungen mit Borsäure und wenig Wasser zusammengerieben und eingetrocknet, so erhalten wir luftbeständige Salze, wenn die Menge der Borsäure nicht geringer ist, als der angegebenen Formel entspricht.

Es ist auf diese Weise auch möglich, das reine Salz herzustellen. Dasselbe stellt ein weißes, leicht rötliches Pulver dar und besitzt je nach der Herstellung verschiedene Zusammensetzung, bedingt durch die Gegenwart von mehr oder weniger Wasser. Als Rückstand bei der Eintrocknung bei gewöhnlicher Temperatur hat es die Zusammensetzung $MnOB_4O_6 + 5H_2O$. Getrocknet bei einer Temperatur, die $120^{\circ}C$ nicht überschreitet: $MnOB_4O_6 + 3H_2O$. Dieses letztere Salz bindet Wasser und erhärtet damit wie gebrannter Gips.

Zum Rotglühen erhitzt, verliert das Salz alles Wasser und färbt sich durch Borsäureverlust an der Oberfläche braun. In diesem Zustand ist es äußerst dicht und als Siccativ kaum zu gebrauchen. Die Salze sind amorph und zeigen unter dem Mikroskop keinerlei Krystalle, ein Zeichen, daß dieselben keine freie Borsäure enthalten. Während jedes basische Borat auf diese Weise in die dem Borax entsprechende Verbindung übergeführt werden kann, verfahren wir aus ökonomischen Gründen in der Weise, daß wir zunächst $2MnCl_2$ mit der Verbindung $4Na_2O \cdot 2B_2O_3$ fällen. Diese letztere wird aus Borax erhalten, indem man demselben soviel Natron zusetzt, als es schon enthält. Der Niederschlag wird schnell abgeschleudert und zweimal mit wenig Wasser gewaschen. Hierauf wird das in Lösung gegangene Mangan und die Borsäure in der Lösung bestimmt und dann die durch Rechnung sich ergebende Menge freie Borsäure mit dem nahezu trocknen basischen Mangansalz gemengt unter Zusatz von wenig Wasser. Die Masse wird dann zur Trockne gebracht und entweder als $MnOB_4O_6 + 5H_2O$ oder $MnOB_4O_6 + 3H_2O$ an den Markt gebracht. Versuche, dasselbe als Siccativ zu benutzen, gaben völlig zufriedenstellende Resultate.

Das erstere Salz enthält 23,6 Proz. Manganoxydul, während das zweite 27,2 Proz. erreicht.

Die Anwendung von Flüssäure in Eisenhüttenlaboratorien.

Von Rudolf Fried.

Dem Eisenhütten-Chemiker macht es häufig nicht geringe Schwierigkeiten, die Produkte, die ihm zur Analyse übergeben werden, rasch in Lösung zu bringen. In dieser Beziehung treten die Spezialeisensorten besonders unangenehm hervor, weshalb ich annehmen kann, daß von den folgenden Mitteilungen hauptsächlich die über Untersuchung von Ferrosilicium denjenigen Kollegen willkommen sein werden, welche damit zu tun haben. Ich habe mich erst dann entschlossen, meine diesbezüglichen Untersuchungen zu veröffentlichen, nachdem ich mich im praktischen Betriebe von deren Brauchbarkeit und dem Nutzen, den sie gewähren, überzeugt hatte.

Die Analyse von Ferrosilicium. Die vollständige Analyse des Ferrosiliciums gehört in erster Linie durch dessen schwierige Aufschließbarkeit zu den oben erwähnten Aufgaben. In welcher Art und in welchem Maße meine Beobachtungen geeignet erscheinen, den Gang der Untersuchung zu vereinfachen

und zu beschleunigen, werde ich an Hand der einzelnen Bestimmungen darzulegen versuchen.

Phosphorbestimmung. Diese wurde bisher mit Hilfe dreier Aufschließmethoden vorgenommen und zwar mit Königswasser, mit Salzsäure und chlorsaurem Kali und mit Bromsalzsäure. Letztere Methode erscheint als die zweckdienlichste und diente bei den Versuchen als Vergleichsmethode. Die Ausführung geschieht in folgender Weise: 1 g der fein gepulverten Probe wird durch 6 bis 12-stündiges Behandeln mit warmer Bromsalzsäure in Lösung gebracht, hierauf eingedampft, die Kieselsäure durch Rösten abgeschieden, in konzentrierter Salzsäure aufgenommen und filtriert. Das Filtrat wird tief eingedampft, mit konzentrierter Salpetersäure bis fast zur Sirupkonsistenz verkocht und mit molybdänsaurem Ammon unter Zusatz von salpetersaurem Ammon gefällt. Nach einstündigem Stehen bei 40 bis 50°C wird filtriert, der Niederschlag mit Ammoniak (1:3) vom Filter in ein gewogenes Porzellanschälchen gelöst, eingedampft, bis zur Verjagung der Ammonsalze erhitzt und gewogen. Die Bestimmung dauert bei raschster Ausführung mindestens zwei Tage, welcher Umstand sich besonders dann unangenehm fühlbar macht, wenn der Hochofen von phosphorreichen Roheisen auf Ferrosilicium umgesetzt wird.

Ich fand nun, daß sich Ferrosilicium in Salpetersäure ($D = 1,2$) mit größter Leichtigkeit löst, wenn man der Säure etwas Flußsäure zusetzt*). Bevor ich auf die sich darauf gründende Phosphorbestimmung eingehe, bemerke ich ausdrücklich, daß sämtliche Operationen, sowohl hier, als bei Bestimmung der anderen Körper, in Glasgefäßen ausgeführt werden können. Über die Zulässigkeit des Arbeitens mit Flußsäure in Glas will ich am Schlusse sprechen und hier nur erwähnen, daß überraschend kleine Mengen von Flußsäure zur Herbeiführung der Lösung genügen, wodurch eine störende Einwirkung derselben auf die Gläser nicht einzutreten pflegt.

Die Bestimmung des Phosphors wird in der folgenden Weise durchgeführt: 1 g des ziemlich fein gepulverten Ferrosiliciums wird mit 25 bis 30 ccm Salpetersäure ($D = 1,2$) übergossen, worauf man 1 bis $1\frac{1}{2}$ ccm reiner Flußsäure hinzufügt. Noch in der Kälte erfolgt stürmischer Beginn der Lösung, die man durch Kochen beschleunigt. In 2 bis 5 Minuten, je nach dem Feinheitsgrade des Pulvers, ist die Lösung beendet. Es hinterbleibt ein

schwarzer, leicht beweglicher Rückstand. Zur kochend heißen Flüssigkeit setzt man solange von einer konzentrierten Chamäleonlösung zu, bis beim Umschwenken des Glases die Wände desselben rot erscheinen, kocht bis zum Verschwinden dieser Färbung, löst das ausgeschiedene Mangansperoxyd in einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure unter erneutem Kochen und verdampft fast zur Sirupkonsistenz. Nach dem Verdünnen auf das doppelte Volumen filtriert man vom Rückstand, wäscht nur mit Wasser, konzentriert das Filtrat und fällt mit salpetersaurem und molybdänsaurem Ammon. Die weitere Behandlung des Niederschlages erfolgt in gleicher Weise, wie bei der Bromsalzsäuremethode angegeben wurde.

Es wurde gefunden:

Probe No.	Proz. Silicium	Bromsalzsäure- Methode Proz. Phosphor	Flußsäure- Methode Proz. Phosphor
1	10,5	0,335	0,351
2	10,8	0,256	0,271
3	11,3	0,262	0,280
4	12,1	0,278	0,282
5	12,1	0,255	0,268
6	12,8	0,233	0,249
7	13,3	0,253	0,272
8	13,6	0,253	0,260
9	14,2	0,262	0,277
10	15,2	0,243	0,269
11	16,3	0,271	0,297

Die Übereinstimmung der Methoden war keine gute. Meine anfängliche Befürchtung, daß der Flußsäurezusatz diese höheren Werte bedinge, erwies sich als unbegründet, da sich bei ähnlichen Vergleichsbestimmungen gewöhnlicher Roheisensorten keine Differenzen ergaben. Der Fehler war also in der Bromsalzsäuremethode zu suchen und bestand darin, daß sich infolge ungenügender Oxydation ein Teil des Phosphors der Fällung mit Molybdän entzog. Ich änderte daher den Gang der Methode dahin um, daß ich nach beendetem Lösung in Bromsalzsäure ein Eindampfen, Verkochen mit konzentrierter Salpetersäure, Oxydieren mit Chamäleonlösung, Lösen des ausgeschiedenen Mangansperoxyds in einigen Tropfen konzentrierter Salzsäure einschaltete und im übrigen wie früher vorging. So gelangte ich zu nachstehenden Ergebnissen.

Zu den Resultaten, die für sich selbst sprechen, habe ich nur noch hinzuzufügen, daß sämtliche Filtrationen klar und rasch laufen, daß mehr als 10 Bestimmungen bequem in 6 Stunden durchzuführen sind und daß sich der schwarze Rückstand in allen Fällen als phosphorfrei erwies. Die Verwendung von mehr Flußsäure wie der hier angegebenen

*) Hierdurch bestätigen sich die Angaben F. Ibottsons und H. Brearleys, Chemical News 82, 269, die mir erst nachträglich zur Kenntnis kamen.

Mengen ist auf Grund vorgenommener Untersuchungen ohne Einfluß auf die Richtigkeit der Phosphorbestimmung. Trotzdem ist einer Mehranwendung zu widerraten, da sonst beim Konzentrieren der Lösungen größere Salzauscheidungen — wahrscheinlich Kieselfluoralkalium — stattfinden. Auch in diesen konnte nie Phosphor nachgewiesen werden; sie sind in Wasser fast unlöslich und bleiben daher beim Filtrieren des Rückstandes am Filter, doch geben sie Anlaß zur Beunruhigung.

Prozente Silicium	Prozente Phosphor		
	Bromsalzsäure- Methode mit Nachoxydieren	Flußsäuremethode	
		gewogen:	titriert:
1.	10,5	0,352	0,351
2.	10,8	0,273	0,271
3.	11,3	0,277	0,280
4.	12,1	0,281	0,282
5.	12,1	0,266	0,268
6.	12,8	0,251	0,249
7.	13,3	0,275	0,272
8.	13,6		0,260
9.	14,2	0,276	0,277
10.	15,2	0,270	0,269
11.	16,3	0,299	0,297
21. { Silico- Spiegel	0,369	0,372	0,302

In der dritten Kolonne der Tabelle sind Ergebnisse angeführt, die durch Titration des in gleicher Weise erhaltenen Phosphormolybdates mit Natronlauge und Schwefelsäure gefunden wurden. Die Titration ist als Betriebsmethode vollauf geeignet und verkürzt die Dauer einer Bestimmung auf 2 bis $2\frac{1}{2}$ Stunden.

Mangan. Ebenso leicht wie in Salpetersäure und Flußsäure löst sich Ferrosilicium in konzentrierter Salzsäure und Flußsäure. 4 g der Probe werden in konzentrierter Salzsäure unter Zusatz von 5 bis 7 ccm Flußsäure gelöst. Für die genaue Bestimmung filtriert man nach erfolgter Lösung vom Rückstand, wäscht diesen mit Wasser und Salzsäure, oxydiert das Filtrat mit konzentrierter Salpetersäure, dampft mit 20 ccm Schwefelsäure (1 : 1) bis zum Rauchen derselben ein, löst in Wasser und titriert das Mangan nach Volhard. Für Betriebsanalysen genügt es, nach dem Lösen in Salzsäure und Flußsäure gleich mit konzentrierter Salpetersäure zu oxydieren, stark zu verkochen und in dieser Form nach Volhard zu titrieren. Man kann auch in Salpetersäure und Flußsäure lösen, muß dann aber mit dem Flußsäure-Zusatz allmählich vorgehen, da sonst der Löseprozeß — bei 4 g Probe — so stürmisch eintritt, daß die Flüssigkeit überschäumt.

Kupfer. 5 g des Ferrosiliciumpulvers löst man in konzentrierter Salzsäure und

6 bis 8 ccm Flußsäure, filtriert, wäscht den Rückstand mit Wasser und Salzsäure und nimmt nach starker Verdünnung die Schwefelwasserstoff-Fällung vor. Der Rückstand war stets frei von Kupfer.

Eisen. 1 g der Probe wird in konzentrierter Salzsäure unter Zusatz von 1 bis $1\frac{1}{2}$ ccm Flußsäure mäßig warm gelöst; man filtriert am besten vom Rückstand, wäscht ihn mit Wasser und Salzsäure und titriert das Filtrat nach Reinhardt oder reduziert es nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure mit Zink. Der gewaschene Rückstand enthielt stets nur Spuren von Eisen. Auch die Titration ohne Filtrieren des kohligen Rückstandes gibt brauchbare Resultate. Durch Zusatz von mehr Flußsäure zur reinen salzsäuren Lösung scheiden sich Konzentrationsalze aus, die sich aber leicht beim Waschen mit Wasser und Salzsäure lösen.

Schwefel. Für die Schwefelbestimmung ist noch immer andauernde Zersetzung mit konzentrierter Salzsäure und Auffangen des Schwefelwasserstoffes in Bromsalzsäure das Vorteilhafteste. —

Gesamt-Kohlenstoff. Der Gesamt-Kohlenstoff wird meist durch Aufschließen im Chlorstrom und Verbrennung des nicht flüchtigen, mit Wasser gewaschenen Rückstandes mittels Sauerstoff oder Chromsäure und Schwefelsäure bestimmt. Auch durch direkte Verbrennung des Ferrosiliciumpulvers mit Chromsäure, Schwefelsäure und Kupfervitriol im Corleis-Kolben erhält man bei genügender Feinheit der Probe und anhaltendem Kochen befriedigende Ergebnisse.

Graphit. Da bis jetzt noch keine genaue Graphitbestimmung im Ferrosilicium bekannt geworden ist und der Mangel einer solchen sich schon öfter fühlbar gemacht hat, wurde versucht, die Flußsäure auch zur Bestimmung des Graphites zu verwenden. 2 g der Probe wurden in circa 35 ccm Salpetersäure ($D = 1,2$) und 3 ccm Flußsäure bei 60°C . gelöst, sofort nach der Lösung verdünnt, eine halbe Stunde lauwarm stehen gelassen, über ausgeglühten Asbest filtriert und mit Chromsäure und Schwefelsäure im Corleiskolben verbrannt. So ergab sich ein Graphitgehalt von 1,09 Proz. bei 1,40 Proz. Gesamtkohlenstoff.

Um Aufschluß darüber zu erlangen, ob die Flußsäure die Resultate in irgend einer schädlichen Art beeinflußt, wurden in verschiedenen gewöhnlichen Roheisensorten Graphitbestimmungen vorgenommen derart, daß in einem Falle zur Lösung in Salpetersäure 3 ccm Flußsäure zugesetzt wurden, im andern Falle aber nicht. Sonst erfolgte die Ausführung genau so, wie sie Ledebur in seinem

Leitfaden für Eisenhüttenlaboratorien beschreibt.

Versuchsergebnisse:

Probe No.	Eisensorte	Proz. Graphit	
		mit Flußsäure	ohne Flußsäure
12	Gießereieisen . .	2,68	2,62
13	do. . .	2,94	2,88
16	Bessemereisen . .	2,79	2,75
25	Hämatischeisen . .	3,00	2,95

Die Differenzen zwischen den gefundenen Werten können in Hinsicht darauf, daß die Graphitanalysen im allgemeinen selten eine bessere Übereinstimmung zeigen, als zulässig erachtet werden. Hierdurch erscheint die Unschädlichkeit der Flußsäure und somit die leichte Durchführbarkeit der Graphitbestimmung in Ferrosilicium oder Silicospiegel erwiesen.

Die gleichzeitig mit konzentrierter Salzsäure und 3 ccm Flußsäure angesetzten Proben führten zu etwas höheren Werten als die Salpetersäuremethode¹⁾). Die Untersuchungen ergaben:

Probe No.	Proz. Silicium	Proz. Gesamt- Kohlenstoff	Proz. Graphit	
			mit Salpeter- säure	mit Salzsäure
3	11,3	1,89	1,34 1,36	1,42
8	13,6	1,38	1,09 1,41	1,16 1,13
10	15,2	1,28	1,01 1,02	1,06 0,75
11	16,3	0,95	0,75 0,726	0,82 0,78
Silicospiegel mit 10,5 Proz. Silicium, 16,0 Proz. Mangan		2,17	0,81	0,78

Die Lösung wurde nicht unter Luftabschluß durchgeführt; ob dadurch oder durch das Lösen in Kohlensäureatmosphäre andere Ergebnisse erzielt werden, ob endlich die etwas größeren Werte bei der Graphitbestimmung in gewöhnlichem Roheisen bei Anwendung von Flußsäure eine Folge davon sind, daß diese die Bildung humusartiger Stoffe aus amorphem Kohlenstoff oder von unlöslichen Kohleneisenverbindungen begünstigt, konnte bisher noch nicht festgestellt werden.

Für Gesamtanalyse des Ferrosiliciums, mit Ausnahme von Silicium, das gesondert durch Lösen in konzentrierter Salzsäure und chlorsaurem Kali und Abrauchen mit Schwefelsäure bestimmt wird, löst man mit Rücksicht

¹⁾ Bei Graphitbestimmung im gewöhnlichen Roheisen erhält man ja auch mit Salzsäure (ohne Flußsäure) stets höhere Ergebnisse als mit Salpetersäure (ohne Flußsäure).

auf die Bestimmung von Kalk, Magnesia und Aluminium die Probe in einer Platinenschale in konzentrierter Salzsäure und Flußsäure, dampft am Wasserbade zur Trockene, setzt nochmals Salzsäure zu, geht wieder zur Trockene, röstet, löst in Salzsäure, filtriert vom Graphit und verfährt, nachdem man eventuell in Lösung gegangenes Platin durch Schwefelwasserstoff ausgefällt hat, nach den allgemeinen analytischen Methoden.

Die Analyse eines großen Durchschnittes von Ferrosilicium ergab mit Hilfe der dargelegten Methoden:

Gebundener Kohlenstoff	0,31 Proz.
Graphitischer	1,09 -
Mangan	2,42 -
Silicium	13,67 -
Phosphor	0,26 -
Schwefel	0,024 -
Kupfer	0,10 -
Eisen	82,05 -
	99,924 -

Phosphorbestimmung in gewöhnlichen Roheisensorten. Für Roheisen kommt die Flußsäure nur bei der Phosphorbestimmung in Betracht. Diese, ohne Anwendung von Flußsäure, bedarf, um als Betriebsmethode dienen zu können, durch die Abscheidung der Kieselsäure zu lange Zeit zu ihrer Ausführung. Es wurde eine Schnellmethode in folgender Weise durchgeführt.

4 g Roheisen werden in Salpetersäure ($D = 1,2$) gelöst, mit Chamäleonlösung oxydiert, das ausgeschiedene Mangansuperoxyd in Salzsäure gelöst und etwas verkocht. Man spült in einen 100 ccm-Zylinder mit eingeschliffenem Glasstöpsel, füllt zur Marke, mischt durch Umschwenken, gießt durch ein trockenes Faltenfilter und nimmt 25 ccm gleich 1 g vom Filtrat. Diese werden nach dem Verkochen mit konzentrierter Salpetersäure mit Molybdän gefällt und wie üblich weiter behandelt.

Abgesehen davon, daß häufig infolge zu starken Einkochens Ausscheidungen von gallertiger Kieselsäure sämtliche Filtrationen verlangsamen oder sogar verhindern, erhält man bei manchen Eisensorten zu niedere Resultate. So fand ich, daß nur bei den hochsilizierten Sorten mit über 1,5 Proz. Silicium dieser Fehler eintritt, der in einem mechanischen Einschließen von Substanz durch die gallertige Kieselsäure seine Ursache hat. Auch hier werden alle Fehler durch Zusatz von $\frac{1}{2}$ bis 1 ccm Flußsäure behoben, welcher am besten nach beendeter Lösung in Salpetersäure gemacht wird. Die Filtrationen sind dann rasch und klar durchführbar, die Analysendauer beträgt 4, bei Titration 2 Stunden.

Die Untersuchungsergebnisse waren folgende:

Probe No.	Eisensorte	Proz. Phosphor		
		Röst- methode	Flußsäuremethode gewogen	titriert
12	Gießereieisen . .	0,439	0,437	0,444
13	do. . .	0,282	0,282	0,288
14	do. . .	0,428	0,420	0,429
15	Puddeleisen . .	0,179	0,182	0,186
16	Bessemereisen .	0,280	0,229	0,232

Für ganz genaue und rasche Bestimmungen kann man ebenso verfahren wie bei Ferrosilicium, indem man 1 g Probe in Salpetersäure und 5 bis 6 Tropfen Flußsäure löst, mit Chamäleonlösung oxydiert, das Mangansperoxyd in Salzsäure löst und ohne zu rösten filtriert.

Unterwirft man weiße Roheisensorten, wie Ferromangan, Spiegeleisen, Puddeleisen, dieser Behandlungsart, so hinterbleibt nach Zusatz von Flußsäure meist kein Rückstand, sodaß die klaren Lösungen direkt gefällt werden können.

Versuchsergebnisse:

Probe No.	Eisensorte	Proz. Mangan	Proz. Phosphor	
			Röst- methode	Fluß- säure- methode
22	Ferromangan . .	75,6	0,616	0,605
23	do. . .	71,3	0,295	0,298
24	Spiegeleisen . .	13,0	0,218	0,213

Nach diesen Untersuchungen warf sich mir die Frage auf, ob der beim Lösen der verschiedenen Eisensorten hinterbleibende schwarze Rückstand überhaupt einen Einfluß auf die Phosphorbestimmung nehme. Ich führte eine Reihe von Analysen aus, die in folgender Weise gearbeitet wurden.

1 g Substanz wurde in Salpetersäure und Flußsäure gelöst, mit Chamäleonlösung oxydiert, das Mangansperoxyd in einigen Tropfen Salzsäure in Lösung gebracht und fast bis zur Sirupkonsistenz eingedampft. Diese Lösung wird ohne Rücksicht auf den schwarzen Rückstand mit Molybdänlösung gefällt. Der durch beigemengten Graphit graugrün gefärbte Niederschlag setzt sich gut ab und wird nach $\frac{1}{2}$ bis 1-stündigem Stehen filtriert, sehr gut mit verdünnter Salpetersäure gewaschen und mit Ammoniak vom Filter in ein gewogenes Porzellanschälchen gelöst. Hierbei sind nur bei einzelnen Bestimmungen im Filtrat leichte, graue Wolken mitgerissener organischer Substanz zu bemerken. Die weitere Behandlung ist die übliche.

Die Titration dieses Niederschlags mit Natronlauge und Schwefelsäure ist etwas schwieriger, da der Farbumschlag schlechter erkennbar wird.

Die Untersuchungsergebnisse waren folgende:

Probe No.	Eisensorte	Proz. Phosphor		
		Röst- methode	Brom- salz- säure- methode	Flußsäure- methode Füllung mit Rückstand
		gewogen	titriert	
1	Ferrosilicium	—	0,352	—
2	do.	—	0,273	—
3	do.	—	0,277	0,274
4	do.	—	0,281	—
5	do.	—	0,266	—
6	do.	—	0,251	—
7	do.	—	0,275	0,269
9	do.	—	0,276	0,276
10	do.	—	0,270	0,269
11	do.	—	0,299	0,293
12	Gießereieisen	0,439	—	0,439
13	do.	0,232	—	0,241
14	do.	0,423	—	0,420
15	Puddeleisen	0,179	—	0,183
16	Bessemereisen	0,230	—	0,233
17	Gießereieisen	0,184	—	0,193
18	do.	0,178	—	0,189
19	do.	0,192	—	0,197
20	Englisches Gießereieisen	1,413	—	1,430
21	Silicospiegel	—	0,369	0,385

Als Betriebsmethode, wo es auf eine Genauigkeit von 0,02 Proz. nicht ankommt, ist diese Arbeitsweise zu empfehlen, weil dadurch eine große Vereinfachung der Operationen, größte Schnelligkeit und eine für alle Stahl- und Roheisensorten (mit Ausnahme von Ferrochrom) gültige Methode von gleicher Ausführung geschaffen ist. Dies ist besonders dort von Vorteil, wo die Phosphorbestimmungen von Laboranten ausgeführt werden, denen man nur diese eine Methode bekannt gibt, die in allen Fällen ausreicht. Der einzige Unterschied zwischen den Methoden besteht nur in der verschiedenen Menge der zugesetzten Flußsäure, die mit dem Siliciumgehalt wächst. Als Grundlage möge hier gelten, daß für 1 g Substanz und 12 Proz. Silicium 1 ccm Flußsäure genügt. Die Regelung des Flußsäurezusatzes ist hier besonders wichtig, da ein Zuviel aus bereits angegebenen Gründen dann schädlich wirkt, wenn der Phosphormolybdatniederschlag nicht gut mit Salpetersäure gewaschen wird.

Für siliciumhaltige Stähle ist ein Zusatz von 1 bis 2 Tropfen Flußsäure ebenso empfehlenswert, eine Arbeitsart, welche in einigen Laboratorien schon angewendet wird.

Schlackenanalyse. Hier ist die Anwendung der Flußsäure eine vielseitigere und äußerst lohnende. Viele Bestimmungen, die bisher einer Aufschließung des in Säure unlöslichen Rückstandes, daher ein Rösten, Filtern, Veraschen und Verrauchen desselben mit Flußsäure oder ein Schmelzen mit kohlensaurem Natronkali in der Platinschale

bedurften, sind durch direkten Zusatz von Flußsäure während des Lösens ausführbar. Vor allem ist es die Eisenbestimmung, die dadurch zur handlichsten Methode wird und in der kürzesten Zeit fertigzustellen ist. Zu diesem Zwecke befeuchte man 1 g der Schlackenprobe im Becherglase mit etwas Wasser, füge konzentrierte Salzsäure zu und lasse unter Kochen lösen. Nach einer Viertelstunde bringt man $\frac{1}{2}$ bis 1 ccm Flußsäure zur Lösung hinzu, läßt eine weitere Viertelstunde heiß einwirken und kann die nun klar gewordene Lösung direkt zur Titration nach Reinhardt verwenden.

Ich lasse einige Eisenbestimmungen in Schweißschlacken verschiedener Provenienzen folgen. Als Vergleichsmethode diepte Titration mit Chamäleonlösung, die nach Aufschließen des Rückstandes und Reduktion mit Zink in schwefelsaurer Lösung vorgenommen wurde.

Zusatz der Flußsäure während des Lösens: nach Reinhardt	Aufschließen des Rückstandes: Zinkmethode
47,45 Proz. Eisen	47,48 Proz. Eisen
50,00	50,14
47,10	47,05
47,75	47,62
48,80	48,72
47,03	47,07
46,88	47,07
46,93	47,07
49,70	49,74
49,44	49,59
47,23	47,35

In ebenso vorteilhafter Weise ist der Flußsäurezusatz eine nicht zu unterschätzende Hilfe bei Phosphor-, Mangan- und Kupferbestimmungen in Schlacken und ist gleich gut anwendbar für Eisen-, Phosphor-, Mangan- und Kupferbestimmungen in Erzen, die einen eisen- und kieselsäurehaltigen Löserückstand hinterlassen.

Ausdrücklich muß ich hier bemerken, daß durch diese Art des Flußsäurezusatzes eine bedeutende Ersparnis an diesem teuren Reagens gemacht wird gegenüber jener Arbeitsweise, nach welcher die Rückstände nach dem Veraschen in Platsinschalen mit Flußsäure verrautet werden. Außerdem ist hierdurch der Übelstand gänzlich vermieden, daß sich etwas Platin aus den Schalen löst, was besonders bei der Reinhardtschen Eisentitration und der Kupferbestimmung stört.

Was nun das Arbeiten mit Flußsäure in Glas betrifft, so ist bei Vermeidung eines größeren Überschusses die zerstörende Wirkung eine verhältnismäßig sehr geringe und die Haltbarkeit der Gläser wird kaum merkbar beeinflußt. Da es für die Analyse an

und für sich von Vorteil ist, wenn die hier angegebenen Flußsäuremengen nicht oder in nötigen Fällen nur tropfenweise überschritten werden, weil die Überschüsse Bildung von Salzausscheidungen bedingen, muß auch hier ein Zuviel in Rücksicht auf die Gläser vermieden werden. Sämtliche in meinen Ausführungen enthaltenen Analysen wurden in circa 20 Gläsern vorgenommen, die schon vorher ein Vierteljahr für Phosphorbestimmungen in Roheisen mit Hilfe von Flußsäure verwendet worden waren. Dieselben haben diese Prüfung trotz öfterer absichtlich vorgenommener Löseoperationen mit großen Überschüssen sehr gut bestanden und sind jetzt noch alle vorzüglich verwendbar. Ich empfehle eine gewisse Zahl von Gläsern und Uhrgläsern für diese Arbeiten zu bestimmen und ihnen einen gesonderten Aufstellungsort zu geben. Bei einiger Strenge wird man es dann leicht dazu bringen, daß nur diese zu den Flußsäuremethoden benutzt werden. Mit dem Blindwerden der Gläser wird man sich gerne aussöhnen, wenn man die großen Vorteile dieser Arbeitsweise, die Vereinfachung und Beschleunigung der Methoden, erkannt haben wird.

Ich kann meine Arbeit nicht schließen, ohne der Förderung und Anregung zu gedenken, die der Vorstand des Witkowitzer Laboratoriums, Herr Chefchemiker Wilhelm Schindler, mir in jeder Hinsicht angedeihen ließ, und für die ich ihm hier meinen besten Dank sage.

Witkowitz, im Dezember 1902.

Zu dem Bericht über „Das Hüttenwesen auf der Ausstellung in Düsseldorf 1902“.

Die Firma Narjes & Bender, Portlandzementfabrik in Kupferdreh, ersucht mich, ausdrücklich hervorzuheben, daß sie nur Portlandzement nach den Vorschriften des Vereins deutscher Portlandzementfabrikanten erzeuge, dem höchstens 2 Proz. Fremdstoffe behufs Regelung der Abbindezeit nachträglich zugesetzt werden darf, nicht aber „Eisen-Portlandzement“, welcher nachträglich weit höheren Schlackenzusatz erhält.

In dem Berichte ist nur von dem Zemente der Hochofenwerke „Niederreinische Hütte“ und „Buderussche Eisenwerke“ die Rede, nicht aber von dem der Firma Narjes & Bender, welche gar nicht ausgestellt hatte. Berichterstatter, dem die Arbeitsweise genannter Firma seit vielen Jahren bekannt ist, bedauert, daß durch Verbindung zweier Sätze zu einem der Irrtum erregt worden ist, als ob die Herren Narjes und Bender Eisen-Portlandzement fabrizierten, während ihrer nur als Erfinder eines wichtigen Zweiges der Schlackenverwertung gedacht werden sollte.

Beckert.