

Konzentration als 1% ist die gleichbleibende Differenz wesentlich auf Carbonatbildung zurückzuführen. Bei größerer Konzentration als 6% ist der Umschlag aber so unscharf, daß schon bei 10%iger Lösung die Rotfärbung des Phenolphthaleins vor dem Verbrauch der berechneten letzten 3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lösung fast völlig verschwunden ist, vollständig aber erst verschwindet nach Verbrauch von weiteren 1,5 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Säure. Angewandt wurden jeweils vier Tropfen einer 1%igen alkoholischen Phenolphthaleinlösung.

Das aus Hydroperoxyd und Alkali entstehende Natriylhydrat ist nämlich durchaus, wie J. Tafel<sup>6)</sup> beschreibt, stark alkalisch, aber begreiflicherweise eine etwas schwächere Base als Natron, verhält sich also ähnlich dem Ammoniak gegenüber Phenolphthalein und Methylorange, so daß letzteres noch eine scharfe Titration gestattet, nicht aber mehr Phenolphthalein. Während 2 ccm 30%iges Perhydrol 19 Tropfen  $\frac{1}{10}$ -n. Natron bis zur deutlich alkalischen Reaktion des Phenolphthaleins bedürfen, wird die Empfindlichkeit der Methylorange-färbung durch Hydroperoxyd nicht beeinflusst, so daß 2 ccm 30%iges Perhydrol nach Zusatz von Methylorange bereits durch einen Tropfen  $\frac{1}{10}$ -n. Natron stark gelb gefärbt werden.

Es ist deshalb weit ratsamer, die Titration unter Anwendung von Methylorange — 2 Tropfen einer 0,04%igen wässerigen Lösung — auszuführen, soweit die Stärke der vorhandenen Säure dies gestattet, also in den weitaus meisten Fällen, auch bei Gegenwart von Phosphorsäure, die sich als einbasische Säure dabei verhält. Bei Anwesenheit von organischen Säuren oder Borsäure, oder wenn man sonst Phenolphthalein verwenden muß, wird man unter Berücksichtigung der oben angeführten Zahlen dies tun, bzw. bei größeren Konzentrationen an Hydroperoxyd oder wo der Interpolationsfehler zu groß wird, das Wasserstoffsperoxyd durch Platinmohr oder in überschüssig zugefügtem Alkali durch Erwärmen zuvor zerstören. Natürlich muß man aber, um einen weit größeren Fehler zu vermeiden, dies unter Ausschuß von Kohlendioxyd tun.

Wodurch die großen Fehler bedingt sind, die H. Endemann zu seiner irrtümlichen Annahme veranlaßt haben, daß bei der Titration in der Kälte nur der halbe Säuregehalt erhalten wird, als nach Zerstörung des Hydroperoxyds, läßt sich hiernach leicht erraten. Auch wir haben bei Wiederholung seines Versuches scheinbar eine beträchtliche Vergrößerung des ursprünglichen Säuregehaltes festgestellt durch vorheriges Erhitzen des sauren Hydroperoxyds mit überschüssigem Alkali und Rücktitration der erkalteten Lösung mit Säure unter Verwendung von Phenolphthalein. Wir verwendeten stets  $\frac{1}{10}$ -n. Lösung von Säure und Alkali und 25 ccm offizinelles Hydroperoxyd, hergestellt durch Verdünnung von Merckschem Perhydrol von 1:10, das in einigen Versuchen mit je 4 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure zuvor versetzt war. Wir erhielten diesen fraglichen Unterschied indessen auch ohne Anwesenheit von Hydroperoxyd mit reinem Wasser, wenn durch Erwärmen des überschüssigen Alkalis — 25 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. — auf dem Wasserbade sich Carbonat bil-

dete, daß bei Verwendung von Phenolphthalein natürlich einen großen Unterschied im Säureverbrauch bedingt. Wie zu erwarten war, konnten wir allerdings nicht jeweils, wie Endemann offenbar nur durch Zufall beobachtete, den stets gleichen Unterschied erhalten, und ganz unverständlich ist es, wie man nur auf Grund solchen Zufallresultates vorschlagen kann, für technische Untersuchungen den bei der kalten direkten Titration gefundenen Säuregehalt einfach zu verdoppeln. Von uns wurde begreiflicherweise einmal mehr, das anderemal weniger Kohlensäureaufnahme durch Erhitzen beobachtet, je nach Alkalität und Erhitzungszeit. Gleichgültig aber, ob wir reines Wasser nahmen oder mehr oder weniger verdünntes Hydroperoxyd, ob wir zuvor das säurefreie Perhydrol mit Säure versetzten oder direkt den Überschuß von Alkali hinzufügten, wir konnten stets — in neun Versuchen — nach dem Erwärmen auf dem Wasserbade bei der Rücktitration unter Anwendung von Phenolphthalein ein Manko an Säure feststellen, wechselnd von 2—7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n. Lösung, während wir bei den Vergleichsversuchen unter Verwendung von Methylorange jeweils völlig gleiche richtige Werte des Säuregehaltes erhielten, ob ohne vorausgegangenes Erwärmen der Überschuß titriert wurde, oder ob man mit dem Überschuß von Alkali zuvor erwärmt hatte. [A. 246.]

Vgl. hierzu auch O. Lünig, diese Z. 22, 1549 (1909). Die Red.

## Die quantitative Untersuchung des Neusilbers und dergl. Legierungen.

Von Dr. REINHOLD KORTE-Altena i. W.

(Eingeg. 12/11. 1910.)

Die nachstehenden Zeilen nehmen keineswegs für sich in Anspruch, dem anorganischen Analytiker etwas ganz Neues zu bringen, denn die einzelnen Verfahren und Operationen, die hier Erwähnung finden sollen, dürften zur Genüge aus der Literatur bekannt sein; es ist jedoch eine auffallende Tatsache, daß die Analyse der an sich so mannigfach verwendeten Legierung des Neusilbers, die auch unter anderem Namen, wie „Argentan“, „Alpacca“ u. a. m., in den Handel kommt, im technischen Laboratorium vielfach und namentlich in ungeübten Händen, Schwierigkeiten bereitet, zum mindesten aber zeitraubende und umständliche Operationen erfordert. Die noch vor wenigen Jahren aus den Lehrbüchern bekannten Verfahren waren allerdings durchweg mehr oder weniger zeitraubend, und es ist vornehmlich den Arbeiten von Großmann und seinen Mitarbeitern<sup>1)</sup>, die in dieser Z. bereits vielfach beschrieben worden sind, zu verdanken, wenn ich in den nachstehenden Zeilen einen Analysengang zu skizzieren in der Lage bin, der an Genauigkeit und Einfachheit nichts zu wünschen übrig läßt, und der auch in den Händen des weniger geübten Analytikers schnell, sicher und be-

<sup>1)</sup> Berl. Ber. 39, 3356. Diese Z. 20, 923 (1907). Diese Z. 20, 1642 (1907). Diese Z. 22, 1230 (1909). Stahl u. Eisen 29, 143 (1909).

<sup>6)</sup> Berl. Berichte 27, 617 (1894).

quem zum Ziele führt. Das Grobmannsche Reagens, Dicyandiamidsulfat, welches der quantitativen Abscheidung von Nickel dient, hat auch den für ein technisches Laboratorium nicht zu unterschätzenden Vorteil der Billigkeit, eine Eigenschaft, die anderen, gleichen Zwecken dienenden organischen Reagenzien mehr oder minder abgeht. Wenn auch dieses Reagens die Trennung des Nickels von den verschiedensten anderen Metallen gestattet, so liegen doch die Verhältnisse beim Neusilber u. dgl. Cu-Ni-Zn-Legierungen ganz besonders günstig für die Verwendung desselben, und durch letzteres gestaltet sich erst die Analyse dieser Art von Legierungen zu einer einfachen und schnellen Operation, die sich mit Hilfe dieses Reagens im Verein mit den nachstehend angeführten Arbeitsweisen in bedeutend kürzerer Zeit ausführen läßt, als es bisher mittels anderer Trennungsvorgänge möglich war.

Im allgemeinen bestehen die Neusilberlegierungen aus 50–70% Cu und je 15–25% Ni und Zn; ferner enthalten sie kleine Mengen von Fe und Mn. Für erstere drei Metalle empfiehlt es sich, eine Einwaage von etwa 0,8 g in Königswasser zu lösen, einzudampfen und mit HCl und Wasser aufzunehmen. Das Kupfer wird aus dieser heißen Lösung mit Schwefelwasserstoff in wenigen Minuten gefällt; der Niederschlag wird abfiltriert, mit H<sub>2</sub>S-Wasser mehrere Male gewaschen und dann in ca. 60 ccm HNO<sub>3</sub> (1,2) in gelinder Wärme gelöst. Wo eine elektrolytische Einrichtung vorhanden ist, empfiehlt es sich natürlich, das Cu direkt aus dieser Lösung, nachdem sie von Filterfasern und Schwefel durch Filtrieren befreit ist, auf der Drahtnetz-kathode bei ca. 1 Amp. und 2 Volt abzuscheiden; etwaiges Blei setzt sich dabei in Form von Superoxyd an der Anode an. Das schwefelwasserstoffhaltige Filtrat des Kupfers wird durch Kochen auf etwa 50 ccm eingeengt und mit einer heißen Lösung von ca. 2 g Dicyandiamidsulfat in ca. 20 ccm Wasser versetzt, dann abgekühlt und deutlich ammoniakalisch gemacht, wobei die blaue Färbung des Nickelsulfats auftritt; alsdann fügt man unter Umrühren mit einem Glasstabe so viel einer 30%igen Ätzkalilösung hinzu, bis die Farbe der Lösung von Blau in Gelb umschlägt. Die Abscheidung des gelben, krystallinischen Niederschlages von Nickeldicyandiamidsulfat erfolgt meist unmittelbar nach Auftreten der gelben Färbung; man kann die Bildung desselben jedoch durch Zugabe eines kleinen Überschusses der Ätzkalilösung und durch gelindes Reiben der Wandung des Becherglases beschleunigen. Der gelbe Niederschlag setzt sich schnell ab und kann nach einigen Stunden filtriert werden; es ist jedoch vorteilhaft, diese Fällung des Abends vorzunehmen und bis zum anderen Tage stehen zu lassen. Als dann wird durch ein gut anliegendes Filter filtriert, mit alkalisch-ammoniakalischem Wasser dekantiert und ausgewaschen, der Niederschlag, nach Durchstoßen des Filters, in das Becherglas zurückgespült und mit verd. Schwefelsäure bei gelinder Wärme gelöst. Nach Zugabe von etwas festem Ammoniumsulfat wird die Lösung ammoniakalisch gemacht und mit Drahtnetzelektroden bei ca. 1 Amp. und 2 Volt elektrolysiert. Die in dem Elektrolyt umher schwimmenden geringen Mengen Eisenhydrat stören nicht im geringsten.

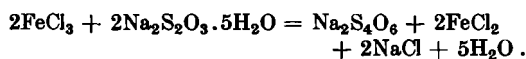
Das Filtrat des Nickeldicyandiamidniederschlages enthält das gesamte Zink in alkalischer Lösung; es wird mit Salzsäure angesäuert und in einen 500 ccm-Maßkolben übergefüllt. Zur Zinkbestimmung entnimmt man 100 ccm und titriert mit einer eingestellten Lösung von Ferrocyankalium unter Benutzung von Ammoniummolybdat als Tüpfelindicator.

Dadurch, daß sich das Zink im Filtrat des Nickeldicyandiamidniederschlages nach dem Ansäuern ohne weiteres titrieren läßt, wird sehr viel Zeit gespart. Es ist diese Titration des Zinks mit Ferrocyankalium nach meinen Erfahrungen den sämtlichen gravimetrischen Verfahren durchaus vorzuziehen, vorausgesetzt, daß sie richtig ausgeführt wird. Die Einstellung der Lösung gegen Zink geschieht zweckmäßig in der Weise, daß einige Zehntel Gramm mehr als die theoretische Menge (21,63 g K<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>·3H<sub>2</sub>O) reinstes Ferrocyankalium und 7 g trockenes Natriumsulfit in 1 l Wasser gelöst und zur Titration von 10 ccm einer 1%igen, salzsauren Lösung von Zink benutzt werden. 20 ccm obiger Lösung entsprechen 0,1 g Zink. Die Titration wird in salzsaurer, heißer Lösung ausgeführt, und die Tüpfelprobe wird stets erst einige Sekunden nach Zugabe des Ferrocyankaliums unter ständigem Rühren gemacht. Als Indicator dient zweckmäßig eine Lösung von 9 g krystall. Ammoniummolybdat in 1 l Wasser. Die deutliche Braunfärbung desselben zeigt den Endpunkt der Reaktion an; mit einiger Übung kann man sehr genaue Resultate erhalten.

Für die Bestimmung der geringen Menge Mangan und Eisen, die sich in jedem Neusilber befindet, gibt es mehrere gute und allgemein geübte Methoden, jedoch möchte ich hier ein Verfahren erwähnen, welches, besonders bezüglich der Eisenbestimmung, nicht allgemein bekannt sein dürfte. Ich lasse dasselbe bereits seit vielen Jahren beinahe ausschließlich und fast in allen Fällen, wo es sich um schnelle und genaue Bestimmung von Mangan und Eisen bei den verschiedenartigsten Legierungen, auch in Erzen und Hüttenprodukten, handelt, zur Anwendung gelangen.

Während des Eindampfens der ersten Einwaage für Cu, Ni und Zn werden für Mangan und Eisen etwa 2 g des Neusilbers in wenigen ccm konz. Salpetersäure gelöst, auf ca. 30 ccm eingeengt, mit ca. 20 ccm HNO<sub>3</sub> (1,48) versetzt und in der Siedehitze mit festem chloresäuren Kalium behandelt. Nach 3–5 Min. langem Kochen und weiterem Zusatz einer geringen Menge des Kalisalzes wird auf ca. 150 ccm mit Wasser verdünnt und schnell durch ein doppeltes Filter filtriert. Das ausgewaschene Manganperoxyd wird nach dem Auswaschen mit heißem Wasser in heißer konz. Salzsäure gelöst, die Lösung stark verdünnt, dann ammoniakalisch gemacht und mit festem Ammoniumpersulfat in Siedehitze versetzt. Der flockige Niederschlag von Mangansuperoxyd setzt sich nach einigem Kochen schnell ab, wird filtriert, mit heißem Wasser gut ausgewaschen, getrocknet, verascht und als Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> gewogen. Das Filtrat des mit KClO<sub>3</sub> in der vorerwähnten stark salpetersauren Lösung gefällten Manganoxyd enthält alles Eisen nebst den übrigen Bestandteilen der Legierung. Das Eisen wird in dieser Lösung nach reichlichem Zusatz von festem

Chlorammonium mit Ammoniak in der Siedehitze gefällt, filtriert, ausgewaschen und in möglichst wenig verd. Salzsäure gelöst. Alsdann wird nach Zusatz von etwa 150 ccm warmen Wassers mit einigen Tropfen einer etwa 5%igen salzsauren Lösung von Kupferchlorid und 15–20 ccm einer etwa 10%igen Lösung von salicylsaurem Natrium versetzt. Die so entstandene, tief violette Lösung wird alsdann mit einer Lösung von unterschwefligsaurem Natrium bis zur Entfärbung titriert. Die Einstellung der letzteren geschieht ein für allemal empirisch gegen eine Lösung von Eisenchlorid, welche in 1000 ccm 1 g Fe<sup>+++</sup> enthält. Eine solche ist von der Firma E. Merck, Darmstadt, u. a. fertig zu beziehen. Die sich bei der Titration abspielende Reaktion beruht bekanntlich auf folgender Gleichung:



Die Wirkung des hinzugegebenen Kupferchlorids ist wahrscheinlich eine katalytische. Die Entfärbung der durch die Salicylsäure hervorgerufenen violetten Färbung ist leicht und scharf zu erkennen. Man muß gegen Ende der Titration nach jedem Zusatz gut umschütteln und die weiteren Tropfen der unterschwefligsauren Natriumlösung langsam zugeben. Für deren Bereitung löst man aus Zweckmäßigkeitsgründen 29 g des reinen, krystallisierten Salzes in 3 l Wasser auf und stellt gegen 10 ccm der oben erwähnten 1%igen Eisenlösung ein. Dabei verschwindet die violette Färbung nach Zugabe von 47–48 ccm der Natronlösung.

Diese maßanalytische Bestimmung des Eisens ist außerordentlich einfach und sehr genau; auch kann sie in Gegenwart der meisten anderen Metalle ausgeführt werden, vorausgesetzt, daß sie nicht in zu großen Mengen vorhanden sind. Durch das vorherige Ausfällen des Eisens mit Ammoniak oder mit Ätznatron kann letzteres stets vermieden werden.

Die Gegenwart von Salpetersäure in der salzsauren Eisenlösung wirkt störend, dgl. ein allzu großer Überschuß von freier Salzsäure.

Nach meinen Erfahrungen kann diese Methode das Verfahren mit Permanganat fast in allen Fällen vorteilhaft ersetzen und steht diesem an Genauigkeit nicht nach.

Ich habe die oben beschriebene Methode zur Untersuchung des Neusilbers u. dgl. Legierungen als typisches Beispiel für die zusammenfassende Anwendung der geschilderten Arbeitsweisen aufgeführt und mich dabei vor allem von dem Gesichtspunkte des metalltechnischen Analytikers leiten lassen, dem es mitunter Schwierigkeiten bereitet, durch Kombination der aus den Lehrbüchern bekannten Verfahren eine genaue und einfache Arbeitsweise zu finden. Der vorerwähnte Analysengang ist nicht nur für Neusilber u. dgl. Legierungen anwendbar und empfehlenswert, sondern er läßt sich auch mit einigen Modifikationen sehr verallgemeinern.

Aus nachstehenden Analysenresultaten, die sämtlich nach der oben beschriebenen Arbeitsweise erhalten sind, erhellt die Zusammensetzung einiger handelsüblicher Neusilber-Legierungen; auch mögen die Zahlen als Beweis dafür dienen,

daß das Verfahren einen hohen Grad von Genauigkeit ermöglicht.

#### Beleg-Analysen.

##### Neusilber:

1. Cu 67,44 %	2. Cu 63,33 %	3. Cu 59,55 %
Zn 23,51 „	Zn 20,27 „	Zn 25,09 „
Ni 8,36 „	Ni 15,67 „	Ni 14,87 „
Mn 0,22 „	Mn —, — „	Mn 0,24 „
Fe 0,03 „	Fe 0,35 „	Fe 0,23 „
Pb 0,43 „	Pb 0,36 „	Pb Spur „
99,99 %	99,98 %	99,98 %

Zum Schluß mag noch der Vollständigkeit halber erwähnt sein, daß es, um zuverlässige Resultate zu erhalten, durchaus nicht unbedingt nötig ist, den Nickeldicyandiamidniederschlag in Schwefelsäure zu lösen und die Lösung zu elektrolysieren. Man kann auch den Niederschlag im Gooch- oder Neubauer-Tiegel absaugen und bei 115° bis zur Gewichtskonstanz trocknen. Er verliert dann 2 Moleküle H<sub>2</sub>O und entspricht der Formel (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O)<sub>2</sub>Ni. Es empfiehlt sich aber, bei solcher Arbeitsweise, der Lösung stets einige Krystalle Weinsäure zuzusetzen, um etwaige geringe Mengen Eisen in Lösung zu halten.

A. 243.]

## Vergleichende Betrachtung über Erfindungsschutz.

Von Dipl.-Ing. Dr. LANDENBERGER, Patent-anwalt, Berlin.

(Eingeg. d. 28./10. 1910.)

In dieser Z. 23, 1981 (1910) wird unter obigem Titel ein Aufsatz von Dr. Paul Kraiss, Tübingen, veröffentlicht, der angebliche Mißstände des deutschen Patentwesens bespricht und zu dem Schluß kommt, daß es bedauerlich ist, daß der Rechtsschutz der Erfindungen für Deutschland in Berlin zentralisiert ist, „weil dadurch eine einseitige Beurteilung und ein mangelhaftes Verständnis für die Auslandsverwertung der Erfindungen die notwendige Folge ist.“

Es ist nicht ersichtlich, wie gerade die Zentralisation des Erfindungswesens in Berlin die von dem Vf. beklagten Nachteile verursachen soll, und es darf wohl darauf hingewiesen werden, daß in sämtlichen Staaten, die eine Patentgesetzgebung besitzen, und u. a. auch in dem das deutsche Wirtschaftsgebiet um ein Vielfaches überragenden Gebiet der Vereinigten Staaten von Nordamerika nur ein Patentamt existiert, ohne daß bis jetzt hierüber irgendwelche Beschwerden bekannt geworden sind. Es ist auch beim besten Willen nicht einzusehen, wie die Schaffung von Patentämtern in Hamburg, Berlin, München oder Frankfurt a. M. in dieser Beziehung eine Änderung bewirken könnte, und es würde, wenn eine derartige Dezentralisation, die wohl niemals Wirklichkeit werden wird, tatsächlich durchgeführt würde, hierdurch nur die Einheitlichkeit der Entscheidungen leiden, ohne daß die seitens des Vf. beklagten Nachteile, die im übrigen zweifellos mit der deutschen Praxis, wenn über-