

Zur kolorimetrischen Vanadinbestimmung in Stählen.

Von Ing. chem. A. KROPF, Wien.

(Eingeg. 21.5. 1922.)

Schon viele Jahre vor dem Kriege wurde Vanadin in stetig steigendem Maße bei der Herstellung von Qualitätsstählen, von legierten Werkzeug- wie auch Konstruktionsstählen verwendet. Hatte die Anwendung des Vanadins während des Krieges überall einerseits durch Mangel, andererseits durch den gesteigerten Mehrverbrauch eine Einschränkung erfahren, so wurde es nach Beendigung des Krieges wieder in vollem Umfange als Legierungsmetall angewendet.

Aus betriebstechnischen und metallurgischen Gründen werden in den Edelmühlwerken eine größere Anzahl legierter Chargen in ununterbrochener Periode hergestellt, und damit ergibt sich für das Laboratorium die Notwendigkeit, Vanadinbestimmungen hintereinander in größerer Anzahl und möglichst rasch durchzuführen. Gewichtsanalytische Methoden kommen der Umständlichkeit halber nicht in Betracht, und für die meisten gebräuchlichen maßanalytischen (oxydimetrischen) Methoden sind zeitraubende Trennungen von Eisen, Chrom, Nickel und Wolfram notwendig. Die Bestrebungen, Vanadin neben Chrom, Molybdän, Eisen usw. titrimetrisch direkt zu bestimmen, wodurch viele Operationen und Zeit erspart werden, sind anerkennenswert; was aber mitunter dabei eigentlich titriert wird, bleibt graue Theorie, und mit welcher Unsicherheit man schließlich zur Berechnung des Resultates schreitet, charakterisiert genügend diese Verfahren. Es bleiben somit für Massenbestimmungen nur die kolorimetrischen Methoden übrig, die geeignet wären, in kurzer Zeit mit wenig Arbeit bei Erzielung recht guter Betriebsergebnisse zum Ziele zu führen.

Eine gut brauchbare kolorimetrische Vanadinbestimmungsmethode hat Slavik¹⁾ angegeben. Im Prinzip dasselbe Verfahren veröffentlichte später C. R. McCabe²⁾.

Slavik beschreibt jedoch diese Methode für nur mit Vanadium allein legierten Stählen. In dieser Art ist sie jedoch auf mit Chrom, Nickel, Wolfram usw. legierten Stählen nicht anwendbar. Cabe dehnt das kolorimetrische Verfahren auch auf mit Chrom legierte Stähle aus, indem er der, auf besondere Art zubereiteten Standardvanadinlösung zum Vergleiche mit der chromhaltigen Probe soviel einer Kaliumbichromatlösung zusetzt, als dem Chromgehalte letzterer Probe entspricht.

In der Hauptsache sind es aber mehrfach legierte Stähle, also entweder mit Chrom allein oder mit Nickel und Chrom legierte Konstruktionsstähle und schließlich fast alle höher mit Wolfram, Chrom, Kobalt, Molybdän usw. legierte Schnellschnittstähle, die auf Vanadium geprüft werden müssen. Unter prinzipieller Beibehaltung des Slavikschen Arbeitsvorganges und mit Anwendung einiger bekannter chemischer Umsetzungen habe ich das kolorimetrische Verfahren auch auf die Untersuchung dieser Stähle ausgearbeitet und bediene mich schon seit mehreren Jahren dieser, für die rasche Ermittlung von ziemlich genauen Betriebszahlen recht brauchbaren Methode. Die Gleichartigkeit in der Zusammensetzung der gebräuchlichsten Konstruktions- und Schnellschnittstähle verschiedener Herkunft erleichtert dem Analytiker bei Einzelproben wesentlich die Untersuchung. Wo es sich um unbekanntes Material handelt, ist es zweckmäßig, zuerst sämtliche anderen Legierungsbestandteile zu ermitteln, da die Anwesenheit einzelner Elemente wie Chrom, Wolfram und Nickel sowie ihre Menge das Verfahren beeinflussen. Das Hauptaugenmerk muß auf eine vorbereitete, besondere Vergleichslösung gelegt werden. Kann man die vom Eisen und Kohlenstoff herrührende, die kolorimetrische Bestimmung störende Färbung, durch Zusatz von Phosphorsäure oder Oxydation mit Ammonpersulfat oder Permanganat aufheben, so gelingt dies mit der von den gegebenenfalls vorhandenen Elementen Chrom oder Nickel herrührenden Färbung nicht. Die günstige Eigenschaft des Wolframs, mit Phosphorsäure leichtlösliche farblose Komplexverbindungen zu bilden, wird bei der Auflösung wolframhaltigen Materials benutzt. Bildung von Chromsäure bei der Oxydation des Kohlenstoffs mit Ammonpersulfat oder Permanganat, wie sie in verdünnten Lösungen eintreten würde, ist bei der angewandten Säurekonzentration nicht zu befürchten. Nur durch Anwendung eines großen Überschusses von festem Ammonpersulfat tritt zuweilen bei wolframhaltigen Lösungen eine teilweise Zersetzung der Phosphorwolframsäure unter Abscheidung freier Wolframsäure ein. Bei Anwendung einer bestimmten Menge mäßig konzentrierter Persulfatlösung oder besser Permanganatlösung, für die Oxydation der gelösten Karbidkohle hinreichend, tritt dieser Umstand nicht ein. Gegebenenfalls vorhandenes Molybdän fällt zum Teil als Phosphormolybdänat aus. Die rot-

braune Färbung der durch das Wasserstoffsperoxyd erzeugten Übervanadinsäure ist sehr intensiv, und es empfiehlt sich aus diesem Grunde, mit kleinen Einwagen der Proben zu arbeiten. Dunkle Lösungen geben unsichere Werte. Die Intensität der Farbe ist nur dann dem Vanadiningehalte proportional, wenn gleiche Grundlösungen vorhanden sind, das sind Lösungen, die in der Volumeneinheit gleiche Mengen Salze der vorhandenen Elemente enthalten. Soll also durch Verdünnen Farbgleichheit mit der Vergleichsprobe erzeugt werden, so müssen dementsprechend Chrom-, Chrom-Nickel- oder Nickellösungen als Verdünnungsmittel angewendet werden. Zweckmäßiger ist es jedoch, zum Vergleiche zubereitete Vergleichslösungen mit von 0,05 zu 0,05% steigendem Vanadiningehalte zu benutzen. Die Vergleichslösungen selbst sind reine Metallsalzlösungen oder Lösungen vanadinfreier Stähle mit sonst gleicher Zusammensetzung wie die der zu prüfenden Probe.

Zur Durchführung der Bestimmung werden folgende Lösungen benutzt:

1. Ein Schwefelsäure-Phosphorsäuregemisch zum Lösen der Probe. 900 ccm Schwefelsäure 1:5 werden mit 100 ccm Phosphorsäure (d 1,20) vermischt⁴⁾.
2. Salpetersäure, d 1,18.
3. Ammonpersulfatlösung, 10%ig.
4. Wasserstoffsperoxydlösung, 3%ig.
5. Vanadinnormallösung; 1,8 g käufliches Vanadinperoxyd werden in einer kleinen Menge verdünnter Kalilauge warm gelöst, abgekühlt, mit ungefähr 50 ccm Schwefelsäure (1:3) versetzt und mit Wasser auf 1 l verdünnt. Zweimal in je 200 ccm dieser Lösung wird oxydimetrisch der genaue Vanadiningehalt festgestellt, und hierauf der Rest der Lösung mit soviel Wasser verdünnt, daß 1 ccm der fertigen Lösung genau 0,00005 g Vanadium entsprechen.
6. Chromsulfatlösung. 1 g Goldschmidtsches reines Chrommetall wird in 20 ccm Schwefelsäure (1:4) gelöst, und die Lösung auf 1 l mit Wasser verdünnt. 1 ccm der Lösung enthält 0,001 g Chrom.
7. Nickelsulfatlösung. Von kristallisiertem Nickelsulfat wird soviel eingewogen, daß 1 ccm der Lösung 0,002 g Nickel entspricht.

Durchführung der Bestimmung:

Von Proben mit einem Gehalte von unter 0,5% Vanadium werden 0,2 g, von solchen mit mehr als 0,5% Vanadium werden 0,1 g abgewogen und im Reagenzrohr mit 3 oder 5 ccm der Schwefel-Phosphorsäure versetzt. Die Auflösung wird im kochenden Wasserbade vorgenommen. Dabei ist zu achten, daß die Auflösung langsam und vollständig verläuft. Chromhaltige Proben lösen sich leicht und restlos klar auf, wolframhaltige Proben bis auf einen feinen schwarzen pulverigen Rückstand von metallischem Wolfram. Nach der Auflösung oxydiert man mit je 1 ccm Schwefelsäure (1:18) und erhitzt weiter im Wasserbade, bis keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen. Wurde die Auflösung richtig vorgenommen, was besonders von den chromwolframhaltigen Proben verlangt wird, so erscheint die Lösung vollständig klar.

Die Proben werden nun zwecks Abkühlung⁵⁾ in ein Becherglas mit kaltem Wasser gebracht und mit je 1 ccm der 10%igen Ammonpersulfatlösung⁶⁾ versetzt. Danach wird wieder bis zum Aufhören der Gasentwicklung im Wasserbade erhitzt. Die ausgekochten Proben werden abgekühlt und in bis 30 ccm graduierte hohe Vergleichsrohre gespült. Nach Zusatz von je 1 ccm Wasserstoffsperoxydlösung wird mit Wasser auf 20 ccm aufgefüllt und der Inhalt der Vergleichsrohre gut durchgemischt. Zur Abscheidung des feinen Phosphormolybdänatrückstandes bei molybdänhaltigen Stählen läßt man kurze Zeit abstehen. Mit den zu untersuchenden Hauptproben werden auch gleichzeitig die Leitproben behandelt. Hat man nicht für die Leitproben vanadinfreie Stähle derselben Zusammensetzung, so stellt man sich aus den oben angeführten Lösungen, den Hauptproben, gleichartige Lösungen her. 0,1–0,2 g reiner Stahlspäne werden wie oben gelöst und hierauf je nach der Zusammensetzung der zu prüfenden Stähle mit einer entsprechenden Menge Chrom- oder Nickellösung versetzt. Die so zubereiteten Lösungen werden weiter wie oben angeführt behandelt. Vor dem Zusatz des Wasserstoffsperoxyds setzt man zu den Lösungen der Leitproben soviel der beschriebenen Vanadinlösung zu, als man zum Vergleiche der Hauptprobe nötig hat.

Es empfiehlt sich, eine größere Reihe von Untersuchungen auf einmal durchzuführen und von jeder Partie gleichartiger Proben je eine exaktere titrimetrische Bestimmung zu machen. Solche kontrollierte Proben können späterhin als Leitproben benutzt werden. Proben, die durch unrichtige Auflösung oder aus sonst irgendeiner mangelhaften Operation größere Suspensionen enthalten, sind von vornherein von der weiteren Untersuchung auszuschließen, das Endergebnis ist doch immer ein falsches Resultat.

⁴⁾ In stark verdünnter Schwefelsäure lösen sich besonders die wolfram- und chromhaltigen Stähle rascher und gleichmäßiger als in stärkeren Säuren.

⁵⁾ Das Abkühlen ist notwendig; in der Hitze besteht die Möglichkeit der teilweisen Zersetzung der Phosphorwolframsäure durch zugesetztes Persulfat.

⁶⁾ Zur Oxydation der gelösten Karbidkohle kann man auch statt des Persulfats einige Tropfen Kaliumpermanganatlösung zusetzen. Der Überschuß des Kaliumpermanganats sowie der ausgeschiedene Braunerstein werden mit einigen Tropfen Kaliumnitritlösung zersetzt oder gelöst.

¹⁾ Slavik, Chem. Ztg. 1910, S. 648.

²⁾ Journ. Ind. Eng. Chem. 5, 736 u. 737 [1913].

³⁾ Ich will nicht unterlassen, hier darauf hinzuweisen, daß oft einige Jahre später in ausländischen Zeitschriften von ausländischen Chemikern ähnliche Verfahren, wie sie bereits in deutschen Fachschriften veröffentlicht waren, als neu beschrieben werden. Um nur einen besonderen Fall aus letzter Zeit hervorzuheben: R. B. Schaaf beschreibt in Journ. Ind. Eng. Chem. 1921, 698–699 eine einfache Methode zur Bestimmung von Vanadium in Erzen und metallurgischen Produkten als neu, die im Grunde genommen nichts anderes ist als das schon seit Jahren bekannte modifizierte Campagnesche Verfahren.

Das Verfahren ist in der beschriebenen Art für die Erhaltung von Betriebsresultaten recht gut geeignet. Im Vergleich mit der von Deiß und Leysaht⁷⁾ beschriebenen Bestimmungsmethode des Vanadiums nach dem Ätherverfahren wurden Unterschiede bis maximal 0,03% Vanadium festgestellt, was für eine Vanadiumschnellprobe noch recht günstig ist. Die Einzelbestimmung selbst dauert höchstens dreiviertel Stunden, doch können in dieser Zeit ebenso gut 20 Bestimmungen durchgeführt werden. [A. 116.]

Die spezifischen Wärmen der Gase für feuerungstechnische Berechnungen. Schweflige Säure.

Von Prof. Dr. B. NEUMANN, Breslau.

(Eingeg. 26./5. 1922)

In einer früheren Veröffentlichung in dieser Zeitschrift¹⁾ habe ich einige Zahlentafeln über die wahren und mittleren spezifischen Wärmen der bei feuerungstechnischen Berechnungen vorkommenden Gase angegeben. Da nach den Untersuchungen von Pier²⁾ die Molekulärwärmen der schwefligen Säure und der Kohlensäure gleich groß sind, so sind die Zahlen dieser beiden Gase in den Zahlentafeln zusammengefaßt. Das ist aber nur richtig in den Zahlentafeln 3 und 4, die sich auf Volumverhältnisse (1 cbm) beziehen. Dagegen muß in den Zahlentafeln 1 und 2 in der zweiten Spalte das Wort „schweflige Säure“ gestrichen werden, da diese Zahlen nur für Kohlensäure gelten. Die auf Gewichtseinheiten (1 kg) bezogenen mittleren und wahren spezifischen Wärmen müssen, da das Molekulargewicht der Kohlensäure 44, der schwefligen Säure 64 ist, natürlich verschieden sein. Wenn auch die schweflige Säure bei feuerungstechnischen Berechnungen meist außer Betracht bleibt, so sollen doch der Vollständigkeit halber nachstehend auch noch die wahren und mittleren spezifischen Wärmen der schwefligen Säure für 1 kg Gas bei konstantem Druck angeführt werden:

Wahre spezifische Wärmen der schwefligen Säure bei konstantem Druck, bezogen auf 1 kg Gas, bei t°.

0°	0,139	1000°	0,204	2000°	0,219
100°	0,148	1100°	0,206	2100°	0,220
200°	0,158	1200°	0,208	2200°	0,221
300°	0,168	1300°	0,210	2300°	0,222
400°	0,177	1400°	0,211	2400°	0,223
500°	0,184	1500°	0,212 ₅	2500°	0,225
600°	0,190	1600°	0,214	2600°	0,226
700°	0,195	1700°	0,215	2700°	0,227 ₅
800°	0,199	1800°	0,216 ₅	2800°	0,229
900°	0,201 ₅	1900°	0,218	2900°	0,230
				3000°	0,231

Mittlere spezifische Wärme der schwefligen Säure bei konstantem Druck, bezogen auf 1 kg Gas, zwischen 0 und t°.

0°	0,139	1000°	0,179	2000°	0,195
100°	0,144	1100°	0,181	2100°	0,196
200°	0,149	1200°	0,182	2200°	0,197
300°	0,155	1300°	0,184	2300°	0,198
400°	0,160	1400°	0,186	2400°	0,198 ₅
500°	0,164	1500°	0,188	2500°	0,199
600°	0,167	1600°	0,189 ₅	2600°	0,200
700°	0,170 ₅	1700°	0,191	2700°	0,201
800°	0,174	1800°	0,192 ₅	2800°	0,202
900°	0,177	1900°	0,194	2900°	0,203
				3000°	0,203 ₅

[A. 120.]

Aus Vereinen und Versammlungen.

Pharmazeutische Gesellschaft in Leipzig.

(Bericht über die Sitzung vom 26. Mai 1922, im Hygienischen Institut der Universität).

Der Vortragende, Herr Apotheker Jünger, bedauerte zunächst, den angekündigten Vortrag über „Pilze der Heimat“ nicht halten zu können, da die dazugehörigen Lichtbilder wegen eines Streiks bei der mit der Anfertigung beauftragten Firma nicht rechtzeitig fertig geworden seien. Er sprach dafür über „die Strophanthus-Droge“ und gab einleitend eine botanische Schilderung der Familie der Apocynaceen und der Hauptgattung Strophanthus. Der Name Strophanthus ist (nach Tschirch, Handb. d. Ph.) gebildet von *στροφειν* = drehen, da die für viele Arten der Gattung Strophanthus charakteristischen langen, bandartigen Blumenkronenzipfel in der Knospenlage tauartig gedreht erscheinen: *ζύθος* = Blüte. Unsere erste Kenntnis der Pflanze stammt

aus Mitteilungen Livingstones, der 1860, und Kirks, der 1861 über Pfeilgifte berichtete, die die Eingeborenen Afrikas aus Strophanthusarten bereiteten. Das zuerst von Hardy und Gallois hergestellte „Strophanthin“ ist wahrscheinlich nicht dasselbe wie das heute mit diesem Namen belegte Glucosid. Fraser erkannte die leichte Zersetzlichkeit des Strophanthins unter dem Einfluß von Säuren (Abspaltung von Strophanthin), und er gab ein im wesentlichen noch heute benutztes Verfahren zur Darstellung des Strophanthins an. Der Vortragende schilderte sodann ausführlich die Zustände im Handel mit den Strophanthussamen und gab eine Beschreibung der wichtigsten Handelsorten. Der Kombé- und der Hispidussamen geben bekanntlich mit starker Schwefelsäure eine, zuerst im Endosperm, dann auch in den Cotyledonen auftretende Grünfärbung, die bald in Violett, Rot und schließlich in Orangerot übergeht. Die Ausführung der Probe, ihr Ausfall bei den verschiedenen Handelsorten und die Beurteilung des Befundes wurden ausführlich besprochen. Mit Vorsicht angewandt, kann die Probe zur Erkennung der offiziellen Sorten dienen. Auf Grund der unsicheren Verhältnisse im Handel und der stark schwankenden Angaben über den Gehalt der Samen an Strophanthin empfiehlt der Vortragende dem praktischen Apotheker die Herstellung der Tinktur aus dem Pulvis deoleatus titratus der Firma Cäsar & Loretz mit gleichbleibendem Wirkungswert. Von den verschiedenen Methoden zur Bestimmung des Strophanthins wird die von Fromme im Geschäftsbericht vom Jahre 1910 der Firma Cäsar & Loretz angegebene empfohlen. In der sich an den Vortrag anschließenden Aussprache machten die Herren Deussen, Stich und Wolf Angaben über den Wert von Farbreaktionen, z. B. zur Erkennung der echten Cubebenfrüchte.

Gesellschaft Deutscher Metallhütten- und Bergleute E. V.

Die Hauptversammlung fand unter der starken Beteiligung von weit über 300 Fachleuten in Magdeburg unter dem Vorsitz des Geh. Bergrat Prof. Schiffner, Freiberg/Sa., statt. Die Gesellschaft hat eine Mitgliederzahl von etwa 1250 erreicht. Der Chemiker-Fachausschuß hat insbesondere die Ausarbeitung von Normalmethoden für Schiedsanalysen für die Untersuchung von Erzen und Metallen fortgesetzt. Die bisher vorliegenden Ergebnisse dieser Arbeiten werden demnächst veröffentlicht werden. Der Fachauschuß für Erzaufbereitung wird demnächst eine von Prof. Dr. Schneiderhöhn verfaßte Anleitung zur mineralogischen und mikroskopischen Untersuchung von Erzen und Aufbereitungsprodukten herausgeben. Fernerhin hat er sich mit den Fortschritten auf dem Gebiete der Feinzerkleinerung und der Schwimmaufbereitung beschäftigt und durch seinen Unterausschuß für naßmechanische Aufbereitung einen Lehrkursus abgehalten. Die Bildung einer Zentralstelle für Erzaufbereitung ist in Aussicht genommen, deren erste Aufgabe die systematische Bearbeitung der Literatur auf dem Gebiete der Erzaufbereitung sein soll.

Den ersten Vortrag der Tagung hielt Herr Ingenieur Richarz von der Firma Fried. Krupp A.-G., Grusonwerk, über „Feuerungen und Brennstoffe für Kupferraffinieröfen und ihre Wärmewirtschaftlichkeit“.

Obering. E. Fr. Ruß behandelte „Das elektrische Schmelzen von Metallen“, insbesondere von Kupfer und Kupferlegierungen. Dieses verhältnismäßig junge Gebiet der Elektrothermie kann im Hinblick auf die Kohlennot, den Ausbau der süddeutschen Wasserkraften usw. besonderes Interesse beanspruchen. Erst seit etwa vier Jahren werden in Amerika elektrische Schmelzöfen zum Einschmelzen von Kupfer und Kupferlegierungen gebaut, in Deutschland finden diese Öfen erst seit einem Jahr richtigen Anklang. Die bisher zum Schmelzen von Metallen verwendeten Tiegelöfen und Flammöfen zeigen erschreckend geringe Fortschritte gegenüber den ältesten Gießereiverfahren, wie eine schon 1682 veröffentlichte Abbildung einer Messinggießerei beweist. Die Vorteile der elektrischen Metallschmelzöfen, mit denen die Gießereitechnik plötzlich einen gewaltigen Sprung vorwärts gemacht hat, sind vor allem: geringer Abbrand, gute Wärmeausnutzung, kurze Schmelzdauer, hohe Leistungsfähigkeit, genaue Temperaturregelung, geringer Stromverbrauch, gleichmäßige Zusammensetzung der Legierungen, unbeschränkter Einsatz, Fortfall der teuren Tiegel, einfache Zustellung, einfache Bedienung, Vermeidung von Rauch und schädlichen Dämpfen. Die Heizverfahren der elektrischen Schmelzöfen sind dreierlei: die Lichtbogenheizung, die Widerstandsheizung und die Induktionsheizung.

Herr Ing. Hubert Hermanns, Berlin-Pankow, führte in seinem Vortrage „Das Braunkohlengeneratorgas und seine Bedeutung für die Beheizung metallurgischer Öfen der Metallindustrie“ folgendes aus:

Während die Ausnutzung der Braunkohle für industrielle Feuerungen früher meist in der Form des Briketts erfolgte, muß das Schmelzwärme heute mehr auf die Rohkohle gelegt werden. Namentlich die Rohkohlenvergasung ist für die deutsche Brennstoffwirtschaft von großer Bedeutung geworden, besonders für solche Betriebe, die mit hohen Temperaturen arbeiten müssen. Der Erzielung hoher Temperaturen bei der Verbrennung des aus der Rohbraunkohle gewonnenen Generatorgases steht aber der große Wasserdampfgehalt entgegen, der durch den hohen Wassergehalt der Kohle bis zu 60 und mehr vom Hundert bedingt ist. Die Bestrebungen waren denn auch in neuester Zeit darauf gerichtet, Einrichtungen zu schaffen, die entweder die Kohle vor der Vergasung trocknen oder aber den im Gas enthaltenen

⁷⁾ Deiß, Leysaht, Chem. Ztg. 1911, S. 869.

¹⁾ Angew. Chem. 82, 141 [1919].

²⁾ Ztschr. f. Elektrochem. 16, 897 [1910].