

Waschen haben. Eine analytische oder ultramikroskopische<sup>2)</sup> Bestimmung der absoluten Löslichkeiten leidet etwas unter der Neigung aller in Frage kommenden Stoffe zur Bildung übersättigter und kolloidalen Lösungen und unter ihrer Spaltbarkeit durch Wasser. Von Zahlenangaben soll daher abgesehen werden.

[A. 166.]

## Zur Einwirkung von Glimmentladungen auf Urteere.

Von Dr. EGON EICHWALD.

Mitteilung aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Ölwerke Stern-Sonneborn A.-G., Hamburg.

(Eingeg. am 7.7. 1923.)

Die in letzter Zeit erschienenen Arbeiten von Schütz, Frank und Arnold, Weißgerber sowie Marcusson geben uns Veranlassung, zu der Frage der Zusammensetzung der Urteere ebenfalls Stellung zu nehmen.

Die von uns untersuchten Urteere entstammen einem Thyssen-schen Drehofen. Für uns ist die Frage der Zusammensetzung der Urteere, und zwar hauptsächlich der höheren Fraktionen besonders wichtig, weil wir auf Grund einer Patentanmeldung die Verwertung und Veredlung dieser Urteere zu Schmierölen angebahnt haben. Bei der Einwirkung von Wechselströmen auf fette Öle hatten wir in einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> festgestellt, daß der sich dabei abspielende Vorgang in einer Abspaltung von Wasserstoff infolge Ionen- oder Elektronenstoß besteht, daß dieser Wasserstoff an ungesättigte Verbindungen, z. B. an Ölsäure unter Bildung von Stearinäure anlagert, und daß die Restmoleküle, von denen der Wasserstoff abgesleudert wurde, sich unter Polymerisation zu höheren Molekülen, sogenannten Voltölsäuren, verbinden.

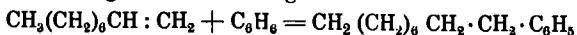
Das Entscheidende der dargelegten Ansicht liegt darin, daß nicht eine einfache Absättigung der ungesättigten Gruppen hierbei stattfindet, wie es z. B. bei der Polymerisation von Zimtsäure zu Hydrozimtsäure der Fall ist. Der dargelegte Vorgang ist vielmehr prinzipiell verschiedener Art. Auch bei Zimtsäureester findet, wie wir inzwischen festgestellt haben, unter der Einwirkung der Glimmentladungen nicht eine einfache Polymerisation statt, sondern auch hier wird zunächst Wasserstoff abgespalten und an Teile des Zimtsäureesters unter Bildung von Hydrozimtsäureester angelagert. Der Rest polymerisiert zu Verbindungen, die nichts mit der bei normaler Polymerisation aus Zimtsäure entstehenden Truxillsäure zu tun haben.

So viel zur Klarstellung der Einwirkung von Glimmentladungen auf organische Stoffe.

Soweit bisher zu übersehen ist, vollzieht sich die Einwirkung der Entladungen auf Kohlenwasserstoffe in der gleichen Weise. Bei dem vorliegenden Problem der Verarbeitung der Urteere auf Schmieröle haben wir die uns zur Verfügung stehenden Öle auf ihren Gehalt an gesättigten und ungesättigten, insbesondere aromatischen Kohlenwasserstoffen untersucht. Dabei haben wir hinsichtlich ihrer Zusammensetzung im wesentlichen die von Marcusson mitgeteilten Zahlen erhalten, die uns, nebenbei bemerkt, seit etwa  $\frac{3}{4}$  Jahr bekannt sind.

Im vorliegenden Zusammenhang sei nun aber folgendes mitgeteilt:

Wir haben z. B. ein Öl, das 42 % gesättigte und 58 % ungesättigte, im wesentlichen aromatische Kohlenwasserstoffe enthielt, den Einwirkungen der Glimmentladungen unterworfen. Nachher enthielt das Öl infolge von Hydrierungen und Polymerisationen 69 % gesättigte und 31 % ungesättigte, wieder im wesentlichen aromatische Kohlenwasserstoffe. Es steigt demnach der Gehalt an gesättigten Stoffen durch die Einwirkung der Glimmentladungen sehr erheblich. Je nachdem, wie weit die Reaktion vollzogen wurde, erhielten wir natürlich verschieden starkes Ansteigen der Anteile an gesättigten Stoffen. Im vorliegenden Fall wurde die Viscosität von 2,3° Engler bei 50° durch die Glimmentladungen bis zu 37,5° Engler bei 50° erhöht. Aus den Versuchen an reinen aromatischen resp. reinen aliphatischen Ölen für sich, bei denen folgt, daß sie bei der Voltolierung ihren chemischen Charakter nicht wesentlich ändern, ergibt sich, daß ein rein aliphatisches Öl vollkommen unlöslich in Dimethylsulfat und ebenso ein rein aromatisches Öl vollkommen darin löslich bleibt. Bei der Verarbeitung von Gemischen, wie sie die Urteere darstellen, muß also notwendigerweise eine Reaktion zwischen den aliphatischen und aromatischen Teilen des Öles eintreten, etwa im Sinne der nachfolgenden Gleichung:

<sup>2)</sup> W. Biltz, Ztschr. f. phys. Chem. 58, 288 [1907].<sup>1)</sup> Eichwald u. Vogel, Ztschr. f. angew. Chem. 35, 505.

Die genannte Formel stellt den Vorgang natürlich nur rein schematisch dar. Dies sei ausdrücklich vermerkt, da wir noch nicht endgültig die Einzelheiten des Reaktionsverlaufes übersehen können.

Es tritt also unter der Einwirkung der Glimmentladungen bei den Urteeren eine Aliphatisierung, wie man es nennen könnte, ein, und zwar naturgemäß um so mehr, je höher ungesättigt der aliphatische Anteil der Öle ist, indem diese dadurch einmal an sich reaktionsfähiger sind, anderseits aber auch im Sinne der angeführten früheren Abhandlung als Akzeptoren für den abgespaltenen Wasserstoff dienen.

Um die hier obwaltenden Verhältnisse genau zu übersehen, haben wir ein Mineralöl, das die an sich hohe Jodzahl 21 hatte, chloriert, den Chlorwasserstoff abgespalten und dadurch ein Öl von der Jodzahl 57,7 erhalten. Das gesättigte sowie das ungesättigte Mineralöl wurde dann mit einem uns zur Verfügung stehenden Öl rein aromatischer Natur so eingestellt, daß beide Mischungen gegenüber Dimethylsulfat etwa den gleichen Gehalt an gesättigten und an ungesättigten Stoffen enthielten, und den Einwirkungen der Glimmentladungen ausgesetzt. Die dabei erhaltenen Ergebnisse sind nachstehend mitgeteilt:

## I. Ursprüngliches Mineralöl (Jodzahl 21) + aromatisches Öl:

|   |                 |
|---|-----------------|
| Ausgangsviscosität                      | 2,28° E bei 50° |
| Endviscosität                           | 27,5° E bei 50° |
| Gehalt an ungesättigten Stoffen vorher: | 55,8%           |
| " "                                     | " nachher:      |
|   | 44,8%           |

Differenz: 11,0%

## II. Ungeättigtes Mineralöl (Jodzahl 57,7) + aromatisches Öl:

|   |                 |
|---|-----------------|
| Ausgangsviscosität                      | 1,92° E bei 50° |
| Endviscosität                           | 22,6° E bei 50° |
| Gehalt an ungesättigten Stoffen vorher: | 54,9%           |
| " "                                     | " nachher:      |
|   | 39,1%           |

Differenz: 15,8%

Der 1. Versuch ergab also durch die elektrische Behandlung eine Differenz von 11,0 % an ungesättigten Stoffen, der 2. Versuch bei einer Viscosität von 22,6° Engler bei 50° eine entsprechende Differenz von 15,8 %. Man sieht, daß trotzdem bei dem 2. Versuch die elektrische Behandlung nicht so weit getrieben war wie beim 1. Versuch, dennoch der Gehalt an gesättigten Stoffen erheblich mehr zugenommen hatte als im 1. Fall.

Die geschilderten Erfahrungen liegen einer Patentanmeldung, die vor etwa 2 Jahren gemacht wurde, zugrunde. Daß damit der Schlussatz der Marcusson'schen Abhandlung hinsichtlich einer technischen Verwertung und Verbesserung der auch nach unseren Untersuchungen sehr stark mit aromatischen Stoffen durchsetzten Urteere Öle bereits verwirklicht ist, braucht wohl nicht besonders betont zu werden; wichtig aber ist, daß unter diesen Gesichtspunkten, wie Großversuche gezeigt haben, es möglich ist, die an sich dem Mineralöl nur zum Teil vergleichbaren Urteere Öle reicher an aliphatischen Stoffen zu machen und ihnen dadurch in bedeutend erhöhtem Maße den Charakter echter Mineralöle zu verleihen.

[A. 159.]

## Beiträge zur Qualitätsstahlanalyse II<sup>1)</sup>. Mangan.

Von Ing. ALFRED KROPP, Wien.

Allgemeines. Das Silbernitrat-Persulfatverfahren und seine Anwendung auf legierte Stähle. Die Trennung Kobalt-Mangan und das Chloratverfahren. Das Permanganatverfahren. Die Manganbestimmung in Ferrolegerungen und sonstigen besonderen Legierungen.

(Eingeg. 20.6. 1923.)

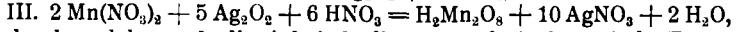
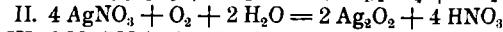
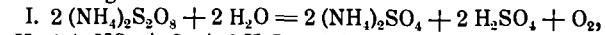
Von den in den Eisenhüttenlaboratorien gebräuchlichen Manganbestimmungsmethoden kommen für das Edelstahlwerkslaboratorium nur jene in Betracht, die in ihrer Durchführung gleichzeitig eine Trennung des Mangans von den in legierten Qualitätsstählen notwendig vorhandenen Legierungselementen vorsehen. Neben dem Permanganatverfahren, unter Anwendung der Zinkoxydfällung, ist es auch das Silbernitrat-Persulfatverfahren (Procter Smit), das mit einigen Modifikationen in derselben Weise wie das Permanganatverfahren hierfür angewandt werden kann. Nur für die mit Kobalt

<sup>1)</sup> Auszug einer ausführlichen Arbeit von planmäßigen Untersuchungen über die möglichen Manganbestimmungsmethoden. Diese Arbeit selbst befindet sich im Druck und wird als Monographie erscheinen. Zu erfragen beim Verf., Wien XXI, Franz-Ziegler-Gasse 2. Ztschr. f. angew. Chem. 36, 192, 205 [1923].

legierten Stähle sind, wegen des eigenartigen Verhaltens des Kobalts gegenüber dem Permanganat und wegen seiner rötlichen Färbung in der entsprechenden Lösung, diese Verfahren nicht anwendbar. Es eignet sich zur Trennung des Kobalts vom Mangan und Bestimmung des letzteren in besonderer Weise das Chloratverfahren.

#### Das Silbernitrat-Persulfatverfahren.

Die durchgeföhrten Untersuchungen bestätigen die Annahme, daß die Permanganatbildung nicht aus dem zugesetzten Alkalopersulfat, wobei das anwesende Silbernitrat eine sauerstoffübertragende (katalytische) Wirkung ausüben soll, erfolgt, sondern von aus dem Alkalipersulfat gebildetem Silberperoxyd allein. Die Umsetzung Manganoxydul-Alkalipersulfat ist träger als die von Silberperoxyd-Alkalipersulfat. Bei gleichzeitiger Anwesenheit dieser beiden Metallocyde bildet sich somit zuerst das in schwach salpetersaurer Lösung ziemlich beständige, lösliche Silberperoxyd, das nun analog dem Bleisuperoxyd und dem Wismutperoxyd auf das Manganoxydul einwirkt. Es wickeln sich somit folgende Reaktionen ab:



durch welche auch die Arbeitsbedingungen festgelegt sind. Eine auf die Reaktion günstig einwirkende Notwendigkeit ist es, das Silberperoxyd auch nach Beendigung der Umsetzung des Manganoxyduls zu Permanganat noch im Überschusse zu erhalten, was durch gleichzeitige Anwesenheit von unzersetzen, reaktionsfähigem Alkalipersulfat leicht möglich ist. Verschiedene Einflüsse, unter anderen solche der Einwirkung der Säure und anderer Körper auf das gebildete Permanganat, werden dadurch verhindert. Die Permanganatbildung durch das Silberperoxyd ist in mäßig starker salpetersaurer (oder schwefelsaurer) Lösung stets quantitativ. Daß sich nach den verschiedenen bekanntgewordenen Arbeitsverfahren keine gleichen Ergebnisse erzielen lassen, liegt in besonderen Reaktionen während der Titration des Permanganates mit arseniger Säure. Die Umsetzung

$2\text{HMnO}_4 + 5\text{H}_3\text{AsO}_3 + 4\text{HNO}_3 = 5\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$  ist von der jeweiligen Säurekonzentration und -art abhängig. Unter den bis jetzt bekanntgewordenen Verhältnissen wird das Permanganat durch die arsenige Säure nie vollständig zu Manganoxydul reduziert, sondern es resultieren je nach den verschiedenen Säureverhältnissen verschiedene Mangansauerstoffverbindungen in der Zusammensetzung von  $\text{MnO}_2$  aus neutralen Lösungen,  $\text{Mn}_3\text{O}_6$ ,  $\text{Mn}_2\text{O}_3$  und zum Teil  $\text{MnO}$  aus sauren Lösungen. Chloride (Natriumchlorid) wirken als solche direkt und positiv auf die Umsetzung — wahrscheinlich durch sekundäre Reaktionen — ein und nicht, wie bisher angenommen wurde, durch das Ausfällen des vorhandenen Silbersalzes, das eigentlich — in normaler Menge angewandt — gar keinen Einfluß auf die Umsetzung ausübt. Die Verwendung reiner Chlorwasserstoffsäure statt Natriumchlorid als Zusatz während der Titration des Permanganates mit arseniger Säure führt schließlich dazu, daß die Umsetzung im Sinne der Gleichung vollständig zu Manganoxydul stattfindet. Das Silbernitrat-Persulfatverfahren scheidet damit aus der Reihe der empirischen Methoden aus und rückt in die Gruppe der Leitmethoden, bei welchen der Titer nach den Umsetzungsgleichungen und aus den gestellten Wirkungswerten der entsprechenden Maßlösungen bestimmt wird.

Die Ergebnisse der Untersuchungen über dieses Verfahren zusammengefaßt, sind:

1. Die Permanganatbildung erfolgt beim Silbernitrat-Persulfatverfahren durch Silberperoxyd (aus Alkalipersulfat gebildet) und ist, abnormale Verhältnisse ausgenommen, stets quantitativ.

2. Gegebenenfalls mögliche zersetzende Einflüsse von Säureüberschüssen werden, bei vorteilhafter Verdünnung, durch die ständige Anwesenheit von Silberperoxyd, das sich aus überschüssigem, unzersetzen Persulfat ergibt, hintangehalten.

3. Die Umsetzung Permanganat-Arsenige Säure erfolgt nach den bis jetzt angewandten Arbeitsbedingungen nicht zu Manganoxydul-Arsensäure, sondern zu innerhalb Mangansuperoxyd und Manganoxyd liegenden, nicht genau definierbaren Mangansauerstoffverbindungen, deren Zusammensetzung von der vorhandenen Säureart und -menge abhängig ist. Die theoretisch verlaufende Umsetzung zu Manganoxyd-Arsensäure erfolgt nur bei Anwesenheit von Chlorwasserstoffsäure.

Grundsätzlich gilt für das empirische Verfahren (Titer durch Leitproben gestellt) die Regel: Jede Änderung des Arbeitsvorganges und der Konzentrationsverhältnisse ändert auch die Umsetzung und daher den Titer.

Zur Trennung der Elemente Chrom, Wolfram, Molybdän, Vanadin u. a. von Mangan bei legierten Stählen kann bei dem Silbernitrat-Persulfatverfahren auch die Zinkoxydfällung entgegen anderen An-

gaben<sup>2)</sup> angewandt werden. Notwendig ist aber, daß das Filtrat von den gefällten Metallhydroxyd niederschlägen vor der Permanganatbildung angesäuert wird, und daß die Säurekonzentration dieselbe ist wie bei den eisenhaltigen Lösungen.

Es empfiehlt sich somit für Qualitätsstahl unter Rücksichtnahme auf alle gegebenenfalls vorkommenden störenden Bestandteile das Verfahren in folgender Vorschrift anzuwenden: 0,5—1 g der gut zerkleinerten Substanz werden in einem 250 ccm Meß- und Kochkolben mit 50 ccm Schwefelsäure 1:4 unter mäßiger Wärmezufuhr gelöst. Nach vollständiger Auflösung (wolframhaltige Proben lassen einen feinen Rückstand von met. Wolfram zurück) wird mit einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure oxydiert und eingekocht. Nach dem Abkühlen und mäßigem Verdünnen wird in bekannter Weise mit geschlammtem Zinkoxyd gefällt, mit Wasser zur Marke aufgefüllt, durchgeschüttelt und filtriert. 50 ccm des Filtrates — enthaltend 0,1—0,2 g Subst. — werden mit 100 ccm Wasser und 20 ccm Schwefelsäure 1:3 versetzt, erhitzt und hierauf mit 10 ccm  $\frac{n}{100}$  Silbernitratlösung und mit 10 ccm 10%iger Ammonopersulfatlösung versetzt. 3 Minuten wird unter Kochtemperatur erwärmt und die Lösung sodann abgekühlt. Nach vollständiger Abkühlung wird unter Zusatz von 15 ccm Salzsäure 1:1 mit arseniger Säure (1 g auf 2 l Wasser) bis zum vollkommenen Umschlag zu hellgrün (Übung!) titriert. Der Titer der arsenigen Säure wird mittels einer gestellten Permanganatlösung, die durch Behandlung mit Ferrosulfat und Eindampfen entsprechend zubereitet wurde, gestellt. Auch Leitproben bekannten Mangangehaltes können zur Titerstellung benutzt werden. Der aus der gestellten arsenigen Säurelösung berechnete Mangantiter muß mit dem gefundenen Titer aus der Permanganatlösung übereinstimmen. Bei der Untersuchung unlegierter Stähle ist die Zinkoxydfällung überflüssig, angeraten bleibt aber obenstehende Vorschrift der Durchführung aus Genauigkeitsgründen und der Möglichkeit der Einhaltung stets gleicher Konzentrationsverhältnisse der zu titrierenden Lösungen. Die Salzsäuremenge ist des Eisengehaltes wegen auf 20—25 ccm zu erhöhen. Von hochprozentigen Manganlegierungen (2—15% Mangan) sollen zweckmäßig nur Lösungen mit 0,05 g Substanz zur Permanganatbildung kommen. Die Säure- und Reagensmengen sind zu verdoppeln. Manganlegierungen mit über 15% Mangan können nach dem Silbernitrat-Persulfatverfahren nicht untersucht werden, ebenso nicht kobalthaltige (über 2% Kobalt) Legierungen.

#### Das Chloratverfahren.

Die Eigenschaft des Kobaltoxydes, in ähnlicher Weise wie das Manganoxyd unter Bildung von Mangankobaltdioxyd mit dem Permanganat zu reagieren, schließt jedes Permanganatverfahren zur Untersuchung kobalthaltiger Legierungen aus. Andererseits stört die deutliche Rotfärbung der kobalthaltigen Lösung bei der Anwendung des Silbernitrat-Persulfatverfahrens. Eine der Manganbestimmung vorangehende Trennung des Kobalts nach dem Schwefelwasserstoffgang ist zu umständlich. Einfach gelingt die Trennung in salpetersaurer Lösung mit Kaliumchlorat. Das Chloratverfahren erfährt jedoch durch die notwendige Anwendung auf auch mit Wolfram legierte Stähle eine Abänderung: 10 g der Späne werden mit etwa 70 ccm konzentrierter Salzsäure in einem 500 ccm Becherglase übergossen und in mäßiger Wärme gelöst. Hierauf oxydiert man die Lösung vorsichtig unter tropfenweisem Zusatz von konzentrierter Salpetersäure, bis die Reaktion nachgelassen hat. Die oxydierte Lösung wird nun möglichst weit eingekocht, mit 30 ccm Salpetersäure versetzt und nochmals eingekocht. Die Wolframsäure kann nach dem Verdünnen der Lösung direkt abfiltriert werden, oder aber es wird der Zeitersparnis wegen die Lösung auf 200 ccm verdünnt, und 100 ccm davon werden abfiltriert. In beiden Fällen wird das Filtrat nach dem Einengen nochmals unter Zusatz von 30 ccm Salpetersäure eingekocht. Schließlich wird die Lösung mit 20 ccm Salpetersäure versetzt, aufgekocht, und der Lösung werden nun bei bedecktem Glase 5 g Kaliumchlorat zugefügt. Nach weiterem kurzen Aufkochen gibt man die Lösung, die ungefähr 40 ccm beträgt, auf das Sandbad. Nach dem Abdampfen eines Drittels des Volumens setzt man eine zweite Portion von 5 g Kaliumchlorat zu und dampft bis zur Hälfte des ursprünglichen Volumens ein. Die Lösung wird mit etwa 100 ccm Wasser verdünnt, nach kurzem Stehen über ein Papierfilter filtriert und 5—10 mal mit sehr schwach schwefelsaurem Waschwasser gewaschen. Der Niederschlag kann nun weiter nach der Vorschrift der Chem. Kom. des V. D. E. durch Lösen mit eingestellter Oxalsäure und Zurücktitrieren des Oxalsäureüberschusses mit Perman-

<sup>2)</sup> Im Berichte der Chemiker-Kommission des Vereins deutscher Eisenhüttenleute St. u. E. 1915, S. 947, ist angegeben, daß bei Anwendung der Zinkoxydfällung bei diesem Verfahren unverlässliche Resultate erhalten wurden.

ganat untersucht werden, oder, was empfehlenswerter ist, er wird am Filter mit schwefelsaurer warmer Ferrosulfatlösung gelöst, die Lösung nun entsprechend verdünnt (1 l) und ein aliquoter Teil davon nach dem Silbernitrat-Persulfatverfahren behandelt. Die Resultate sind einwandfreier als die nach dem Restverfahren, und von den Spuren Chrom beeinflußten, erhaltenen. Zweckmäßig ist es in jedem Falle, zu den gefundenen Manganwerten unter 0,50 %, 0,01 % und über 0,50 %, 0,02 % Mangan zuzuschlagen. Wolframfreie Stähle werden nur in Salpetersäure gelöst und direkt nach dem Einkochen mit Kaliumchlorat versetzt.

#### **Das Permanganatverfahren (Volhard-Wolff).**

Es empfiehlt sich, das Verfahren in Stahlwerkslaboratorien nur für hochprozentige Manganlegierungen (Ferro-Mangan und alle Ferro-Mangan-Siliciumlegierungen) anzuwenden. Um möglichst die schwefelsaure Lösung auszuschalten, aus welcher nach verschiedenen Feststellungen die ungünstigsten Resultate erhalten werden, wird angeraten, nur salpetersaure Lösungen für dieses Verfahren in Benutzung zu nehmen. Läßt sich eine schwefelsaure Lösung nicht umgehen, so muß für die Permanganatlösung ein von einer auf dieselbe Art behandelten Leitprobe ermittelter Mangantiter angewandt werden. Zu beachten bleibt daß jede Änderung der Arbeitsvorgänge bei diesem Verfahren auch eine Änderung des Titers hervorruft. Bezüglich des Hinweises<sup>3)</sup>, daß der durch Zinkoxyd gefällte Eisenhydroxydniederschlag, bei Abfiltrieren auf das Ergebnis einen Einfluß ausübt, wird bestätigt, daß ein solcher stattfindet, wenn eine Trennung des gefällten Niederschlages bei Proben vorgenommen wird, bei welchen große Einwagen und kleine Flüssigkeitsvolumina zur Anwendung kommen. Bezüglich der Urprüfung der Permanganatlösung wird ebenfalls darauf hingewiesen, daß ein Zweidrittel-Verbrauch der ursprünglichen zubereiteten Permanganatlösung bei der Titration mit der gleichen Lösung nicht zu stande kommt. Der Hinweis auf dieses Verfahren zur Urprüfung, in den Lehrbüchern, kann nur zu Irrtümern Veranlassung geben.

Soweit nun hochprozentige Manganlegierungen direkt in Säuren löslich sind, ist folgende Vorschrift empfehlenswert:

1 g der feinstgepulverten Substanz wird in etwa 50 ccm Salpetersäure 1,18 unter Aufkochen gelöst. Durch partienweisen Zusatz von etwa 5 g Bariumsuperoxyd (oder auch Ammonopersulfat) wird die Lösung oxydiert, hierauf mit weiteren 20 ccm Salpetersäure 1,18 versetzt und eingekocht. Die verdünnte und abgekühlte Lösung wird in einen 1 l Kolben gespült, mit Zinkoxydmilch im geringen Überschusse gefällt, auf 1 l mit Wasser aufgefüllt, durchgemischt und filtriert, 100 ccm des Filtrates werden im Titrierkolben mit 100 ccm Wasser verdünnt, zum Kochen gebracht und hierauf mit einer gestellten Kaliumpermanganatlösung titriert. Durch eine Vorprobe wird zunächst der nötige Verbrauch an Permanganat festgestellt. Diese festgestellte Menge vermehrt um 0,1—0,2 ccm wird der nächsten siedend heißen Probe unter kräftigem Umschütteln auf einmal zugesetzt. Die erhaltene deutliche Rotfärbung bei genügendem Zusatz an Permanganat muß nach kurzem Aufkochen der titrierten Lösung, um wenigstens verblaßt, bestehen bleiben. Wird es vorgezogen, mit Permanganat im geringen Überschusse zu titrieren, so wird der Überschuß mit einer Natriumarsenitlösung, deren Wirkungswert aus einer ebenso behandelten Leitprobe ermittelt wurde, zurücktitriert. Ergibt sich bei besonderen Proben die Notwendigkeit der Aufschließung, so muß die endgültige Art der Lösung auch bei der Titerfestsetzung der Permanganatlösung ihre Berücksichtigung finden.

#### **Anwendung der einzelnen Verfahren.**

Nach dem Silbernitrat-Persulfatverfahren können auf Mangan untersucht werden:

1. durch direkte Auflösung in Säuren (gegebenenfalls Eindampfen mit Schwefelsäure),

a) ohne Zinkoxydfällung — alle unlegierten oder nur mit Nickel legierten Stähle, Nickelmetall, Ferronickel und schwach siliziertes Ferrozirkon,

b) mit Zinkoxydfällung — alle legierten Stähle — außer Kobaltstähle — kohlearmes Ferrochrom, Chrommetall, Ferromolybdän, Molybdänmetall, Ferrovanadin und niedrigprozentige Ferrouranlegierungen;

2. durch Aufschließung mit Salpetersäure-Flußsäure in der Platschale und nachträglichem Eindampfen mit Schwefelsäure,

a) ohne Zinkoxydfällung — Ferrosilicium, Ferrosiliciumaluminium, Ferrosiliciumcalcium, Ferrotitan, Ferrosiliciumzirkon und Ferrophosphor,

b) mit Zinkoxydfällung — Ferrowolfram, Wolframmetall, Ferrobor und Ferrobortitan;

3. Aufschließung mit Kaliumbisulfat und Zinkoxydfällung — kohlehaltiges Ferrotitan, Ferrozirkonsilicium und Ferrotantal;

<sup>3)</sup> R. Friedrich, St. u. E. 1921, S. 344.

4. durch Alkaliaufschluß und nachträglicher Zinkoxydfällung — gekohltes Ferrochrom und hochprozentiges Ferrouran;

5. durch Auflösung in Ätzalkalilösung mit nachträglicher Ansäuerung — Aluminiummetall.

Das Permanganatverfahren findet Anwendung auf die Untersuchung von Manganmetall, Ferromangan, Ferromangansilicium, Ferromangansiliciumaluminium, Mangankupfer und andere hochprozentige Manganlegierungen. Spiegeleisen kann noch nach dem Silbernitrat-Persulfatverfahren untersucht werden.

Für die Bestimmung des Mangans in Kobaltstählen, Stelliten, Ferrokobalt und Kobaltmetall eignet sich am besten das Chloratverfahren. [A. 148.]

## **Neue Bücher.**

**Beiträge zur Geschichte der Naturwissenschaften und der Technik.** Von E. O. von Lippmann. Berlin, Verlag von Julius Springer 1923, Mit zwei Abbildungen im Text. 314 Seiten. Gr.-Okt.

G.-M. 8, geb. G.-M. 9,5

Von Lippmanns gesammelten Abhandlungen und Vorträgen, von denen 1906 der erste und 1913 der zweite Band erschienen, schließt sich als Fortsetzung, wenn auch unter etwas abgeändertem Titel, das hier angezeigte Werk als dritter Band an. Es umfaßt nicht weniger als 36 kleinere und größere Abhandlungen, die seit 1913 in verschiedenen Zeitschriften erschienen und infolgedessen oft schwer zugänglich sind.

Wiederholte Aufforderungen einheimischer und auswärtiger Gelehrter waren die Veranlassung, jene Abhandlungen wieder zu einem Bande zusammenzufassen, wofür man dem Verfasser und der Verlagsbuchhandlung nur dankbar sein kann. Das Buch ist der Preußischen Akademie der Wissenschaften gewidmet, die von Lippmann die wohlverdiente Ehrung erwies, daß sie ihm nach dem Erscheinen seiner „Alchemie“ in Anerkennung seiner gesamten geschichtlichen Arbeiten die Leibniz-Medaille verlieh.

Den reichen Inhalt des von Lippmannschen Buches zu schildern, fehlt es hier an Raum, zumal die verschiedenartigsten Gebiete, alle Zeitalter und mannigfache Beziehungen der Chemie und der chemischen Technik zu anderen Zweigen in Betracht kommen. Mag es sich um die Anfänge der Alchemie, die Geschichte des Alkohols (ein Lieblingsthema des Verfassers), um Technologisches bei Dante, um alchemistische Probleme in Goethes Faust oder um die ältere und die neueste Entwicklung der Zuckerindustrie handeln, immer tritt uns der Verfasser als ein Mann entgegen, in dem sich eine bewundernswerte umfassende Gelehrsamkeit mit eindringendem Verständnis und sicherem Urteil vereinigt. Auch der hohe Grad von Objektivität, der ihn auszeichnet, verdient rühmliche Anerkennung. Durch diese allen Lesern unserer Zeitschrift bekannten Eigenschaften ist von Lippmann für die Geschichtsschreibung auf dem Gebiete der Chemie das geworden, was für die vor uns lebende Generation Kopp bedeutete. In Anbetracht seines unermüdlichen Fleißes darf man hoffen, daß dem dritten Sammelbande noch ein vierter folgen wird.

**Dannemann.** [BB. 24.]

**Die Luftstickstoff-Industrie.** Von Dr.-Ing. B. R. W a e s s e r. Chemische Technologie in Einzeldarstellung. Leipzig 1922. Verlag Otto Spamer.

Geh. G.-M. 16,—, geb. G.-M. 20,—

Wie der Verfasser im Vorwort betont, will die vorliegende Arbeit versuchen, ein Quellenwerk zu sein, und es muß vorweg bemerkt werden, daß diese Absicht in vollem Umfange erreicht worden ist; denn kein einziges Buch aus der heute schon beträchtlich angeschwollenen Literatur über Stickstoff überhaupt und Luftstickstoff im besonderen berücksichtigt in gleichem Umfange und gleich gründlicher Weise alle Gebiete, die unmittelbar oder auch nur mittelbar mit der Frage der Luftstickstoff-Industrie zusammenhängen. Dadurch gewann natürlich der zu verarbeitende Stoff einen gewaltigen Umfang. Eine geschickte Gliederung hat es aber zustande gebracht, daß trotzdem die Übersichtlichkeit in der Behandlung der gesamten Fragen nicht gelitten hat. Man könnte vielleicht der Meinung sein, daß viele Abschnitte, besonders der sehr ausführliche technische Teil, kürzer hätten gefaßt werden können, weil hierüber schon eine reiche Spezialliteratur vorhanden ist; indessen verlangt der Charakter als Quellenwerk eine solche Vollständigkeit, daß auch längst in der Literatur Bekanntes nochmals ausführlich gebracht wird, und auf der anderen Seite macht die Anschaffung des Werkes durch diese Vollständigkeit die Bezahlung der früher erschienenen Spezialwerke und Abhandlungen zum großen Teil überflüssig.

Als besonders interessant müssen die Abschnitte über die wirtschaftliche Entwicklung der einzelnen Verfahren und Unternehmungen bezeichnet werden, da sich diese Betrachtungen nicht nur auf Deutschland, sondern auf alle Kulturstaten und auch Nichtkulturstaten der Erde erstrecken und darum, welche Umstände oft mitspielen, wenn ein Verfahren nicht nur die Landesgrenzen, sondern auch die Grenzen von Erdteilen überschreitet.

Der umfangreiche Stoff ist in drei Hauptteile gegliedert, deren erster die geschichtliche Entwicklung der Stickstoffindustrie überhaupt unter besonderer Berücksichtigung der chilenischen Salpeterindustrie