

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 beeinflusst, 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-Mangane 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 Manganititer angewandt werden. Zu beachten bleibt daß jede Änderung der Arbeitsvorgänge bei diesem Verfahren auch eine Änderung des Titors 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 zustande 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 portionweisen Zusatz von etwa 5 g Bariumsuperoxyd (oder auch Ammonpersulfat) 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 Überschuß gefüllt, 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 wenig verblaßt, bestehen bleiben. Wird es vorgezogen, mit Permanganat im geringen Überschuß 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 Ferrounlegierungen;

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

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

b) mit Zinkoxydfällung — Ferrowolfram, Wolframmetall, Ferriobor 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 Ferroun;

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 Kobaltstäben, Stellite, 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. Br. Waeser. 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 Beschaffung 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 Kulturstaaten und auch Nichtkulturstaaten der Erde erstrecken und dartun, 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