

stoff verloren. Chemisch unterscheidet sich das Carbid W_2C von dem Carbid WC durch seine Empfindlichkeit gegen Chlor²⁾. Es reagiert schon bei 3–400° im Chlorstrom unter Bildung von WCl_6 , wobei das gesamte Wolfram in Hexachlorid umgewandelt wird und Graphit übrigbleibt. WC und W reagieren bei diesen Temperaturen noch nicht, wie folgender Versuch zeigt:

Die beiden Carbide und Wolfram wurden in ein Schiffchen gefüllt und je $\frac{1}{2}$ Stunde bei der gleichen Temperatur von 400° unter gleicher Gasströmungsgeschwindigkeit in einer Glaskugel mit getrocknetem Cl_2 -Gas behandelt. Unter diesen stets gleichen Versuchsbedingungen verloren die drei Substanzen an Gewichtsprozenten:

W	4,2%
WC	0,8%
W_2C	88,4%

Die zu diesem Versuch verwendeten Carbide waren synthetisch aus reinem Wolfram und reinstem Ruß hergestellt worden, indem das stöchiometrische Gemenge WC bei 1400°, W_2C bei 1900° gesintert worden waren. W bestand aus reinstem zusatzfreien Metall. Die Reinheit dieser drei Substanzen wurde durch Analyse und mittels des Debye-Scherrer-Diagramms geprüft. Aus dem Liniencharakter des Debye-Scherrer-Diagramms und durch Auszählen der Korngröße im Metallmikroskop ergab sich, daß sämtliche drei Präparate die gleiche Korngröße besaßen. Das Korn besaß einen Durchmesser bei

W	: 0,5–20 μ
WC	: 0,5–15 μ
W_2C	: 0,5–12 μ

Die großen Unterschiede in der Reaktionsfähigkeit können also keinesfalls auf Korngrößenunterschiede zurückgeführt werden. In Figuren 1, 2 und 3 sind die Debye-Scherrer-Diagramme von W_2C , W und WC angeführt³⁾. Die Gitterstruktur wurde nicht näher diskutiert, da eine Gitterbestimmung lediglich aus dem Debye-Scherrer-Diagramm vieldeutig sein kann. Es

2) Ein Hinweis auf die Chlorempfindlichkeit findet sich schon bei Moissan. (Zitiert in Gmelin-Kraut, Handbuch der anorg. Chemie Bd. 3/1. S. 782.)

3) Die von Westgren und Phragmen (l. c.) aufgenommenen Röntgenogramme sind mit den unseren identisch, wenn man berücksichtigt, daß Westgren und Phragmen mit Eisen- und wir mit Kupferstrahlung arbeiteten.

wurde aber einwandfrei durch das Röntgenogramm nachgewiesen, daß WC und W_2C zwei vollkommen verschiedene Verbindungen sind, und daß W_2C infolge

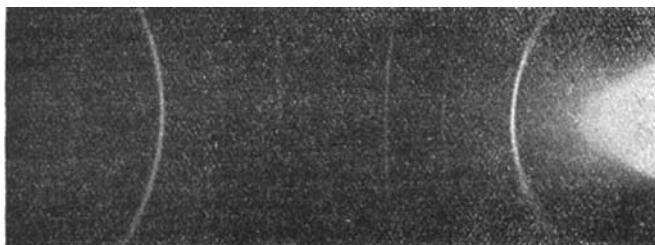


Fig. 1



Fig. 2

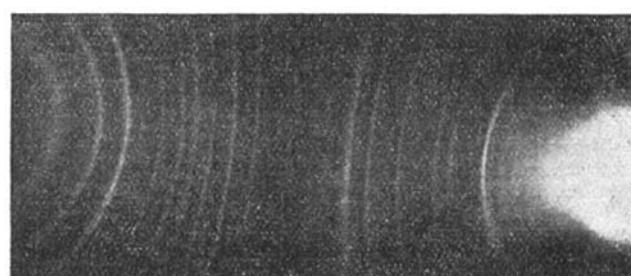


Fig. 3

seiner chemischen Eigenschaften nicht als feste Lösung im Sinne von Westgren und Phragmen aufzufassen ist. Diese Arbeit wurde auf Anregung von Herrn Dir. Dr. Skalupy in der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung m. b. H. (Osram-Konzern) ausgeführt.

[A. 347.]

Analytisch-technische Untersuchungen.

Über die Manganbestimmung in Kobaltstählen.

Aus der Versuchsanstalt der Siemens-Schuckertwerke.

Von Dr. ASTA HALLBAUER und PAUL KRÜGER, Siemensstadt bei Berlin.

(Eingeg. 21. Nov. 1926.)

In letzter Zeit sind hochprozentige Kobaltstähle vielfach in den Handel gekommen, da sie sich als gute Werkstoffe zur Herstellung von Magneten, Ventilen für Explosionsmotoren, Werkzeugen usw. erwiesen haben. Die starke reduzierende Wirkung des Kobalts macht eine Modifizierung der analytischen Methoden zur Bestimmung der Bestandteile solcher Stähle notwendig.

Besondere Schwierigkeiten bereitet die Manganbestimmung. Bei großen Mengen von Kobalt läßt sich die Volhard-Wolffsche Methode nicht mehr anwenden, weil das Kobalt durch Zinkoxyd nicht mit ausgefällt wird und daher einen höheren Verbrauch an Permanganat bewirkt, als dem Mangangehalt entspricht.

Man bedient sich augenblicklich zweier Verfahren in diesem Falle, nämlich 1. des Chloratverfahrens nach Hämpe, 2. des Perhydrolverfahrens nach Schiffer. Beide beruhen darauf, daß Mangan durch ein Oxydationsmittel von Kobalt zu trennen und dann nach irgendeiner anderen Methode zu bestimmen.

Das erstere Verfahren führt dies in der Weise aus, daß der Stahl in salpetersaurer Lösung mit Kaliumchlorat versetzt wird, wodurch sich Mangan als Braунstein abscheidet. Dieser wird abfiltriert, gewaschen und mit Ferrosulfatlösung reduziert. Der Überschuß wird mit Permanganat zurücktitriert.

Enthält nun der Kobaltstahl, wie dies jetzt meist der Fall ist, auch noch Wolfram, so muß dieses vorher durch Einengen mit Salzsäure ausgefällt und entfernt werden. Bei der Behandlung des Filtrats mit Kaliumchlorat kommt es daher zu einer sehr lästigen Chloorentwicklung. Außerdem ist die Fällung von Braunstein durch Kaliumchlorat nicht vollständig¹⁾. Bei dem niedrigen Mangangehalt der Kobaltstähle ist dieser Verlust schon recht erheblich.

Diesen Nachteil sucht die zweite Methode nach Schiffer²⁾ zu beheben. Hiernach trennt man Kobalt und Mangan vom Eisen usw. durch Ausfällen mittels Zinkoxyd. Das Filtrat wird stark ammoniakalisch gemacht und Mangan mittels Perhydrol oder Brom als Superoxyd abgeschieden. Letzteres wird in Schwefelsäure gelöst und nach der Persulfatmethode behandelt.

Die Ergebnisse, die man nach diesem Verfahren erzielt, sind oft sehr ungleichmäßig. Wenn man nämlich die ammoniakalische Lösung nach Zusatz des Oxydationsmittels etwas zu lange kocht, wird auch Kobalt mitgerissen und beeinflußt dann natürlich das Analysenergebnis.

Wir haben uns deshalb bemüht, einen Weg für die Manganbestimmung zu finden, der alle diese Nachteile nicht hat.

Es ist bekannt, daß Kobalt in schwach saurer Lösung quantitativ durch Kaliumnitrit als Kaliumkobaltinitrat abscheidbar ist. Darauf beruht das Wesen des von uns ausgearbeiteten Verfahrens. Die salpetersaure Stahlösung wird durch Zinkoxyd von Eisen, Chrom, Wolfram usw. befreit, so daß im neutralen Filtrat nur Mangan und Kobalt vorhanden sind. Durch Zusatz von Kaliumnitrit wird die Fällung des Kobalts bewirkt. Nach Zerstörung der überschüssigen salpetrigen Säure durch Auskochen mit etwas Harnstoff kann man nunmehr das Mangan wie bei der Volhard-Wolfschen Methode durch Permanganatlösung titrimetrisch bestimmen.

Wir erhalten auf diesem Wege stets gleichmäßige Werte, die mit den Ergebnissen der beiden anderen Verfahren gut übereinstimmen.

Ausführung der Methode.

In einem 500-ccm-Meßkolben werden 5 g des Materials in 50 ccm Salpetersäure unter Zusatz von einigen

¹⁾ „Stahl u. Eisen“, S. 918 (1915).

²⁾ Bericht 49 des Chem.-Ausschusses 1926.

Nachtrag und Berichtigung.

Zu meinem Artikel¹⁾ „Eine neue Methode zur Trennung von Kupfer und Quecksilber“ sei noch darauf hingewiesen, daß neben den schon längst als fungicid bekannten Metallen Kupfer

¹⁾ Ztschr. angew. Chem. 40, 354 [1927].

Tropfen verdünnter Flußsäure (1 : 5) gelöst und kurz aufgekocht. Man verdünnt mit etwa 100 ccm Wasser und fällt vorsichtig mit aufgeschämmtem Zinkoxyd. Dann füllt man bis zur Marke auf und filtriert durch ein Faltenfilter.

300 ccm des Filtrates werden in einem 800-ccm-Becherglas stark eingeengt. Etwa ausfallendes Zinkhydroxyd hält man durch einige Tropfen konzentrierter Salpetersäure in Lösung. Darauf spült man die möglichst konzentrierte Lösung in einen 300-ccm-Meßkolben und fällt das Kobalt mit einer gesättigten Lösung von Kaliumnitrit, die durch konzentrierte Essigsäure neutralisiert wurde. Nach Zusatz von 5 ccm konzentrierter Essigsäure schüttelt man gut durch und läßt einige Stunden stehen. Danach füllt man bis zur Marke auf und filtriert den gelben Niederschlag durch ein gehärtetes Faltenfilter ab. Das Filtrat darf höchstens schwach gelblich gefärbt sein. Schwache Rotfärbung deutet an, daß die Fällung nicht vollständig war.

100 ccm des Filtrates (entsprechend 1 g Einwage) pipettiert man in einen 1000-ccm-Erlenmeyer, versetzt mit etwa 4 g Harnstoff und einigen Tropfen konzentrierter Salpetersäure und kocht zur völligen Zerstörung der salpetrigen Säure etwa 10 Minuten lang. Dann gibt man etwa 150 ccm Wasser und aufgeschämmtes Zinkoxyd zu, kocht nochmals auf und titriert mit Permanganat bis auf rosa.

Zahltafel.

Gefundener Prozentgehalt an Mangan zum Vergleich der 3 Methoden.

Stahlsorte Prozente Co Proz.	Methode I v. Hampe Proz.	Methode II v. Schiffer Proz.	Methode III Proz.
10,33	0,17	—	0,20
10,50	0,12	—	0,15
20,87	0,12	0,18	0,15
11,76	—	0,31	0,35
14,36	—	0,65	0,70
15,26	—	0,17	0,20

Zusammenfassung.

Es ist ein Verfahren gefunden, nach dem Mangan in hochprozentigen Co-W-Stählen sicher bestimmt werden kann, dadurch, daß das Mangan quantitativ vom Kobalt getrennt wird durch Ausfällen des letzteren mit Kaliumnitrit.

[A. 325.]

und Quecksilber in den letzten Jahren stark fungicid wirkende Verbindungen des Arsen gesucht wurden. Auch in die landwirtschaftliche Praxis haben Beizmittel auf der Basis von Arsenverbindungen bereits weitgehend Eingang gefunden. S. 355, Zeile 17, muß heißen $\log = 0.71814 - 1$ statt 0.71814, und Zeile 24 Bisulfat statt Bisulfat.

Dr. J. Krauß.

Patentberichte über chemisch-technische Apparate.

I. Wärme und Kraftwirtschaft.

2. Koks, Leucht- und Kraftgas, Teer, Nebenprodukte, Acetylen.

Adalbert Besta, Duisburg. Vorrichtung zum Betätigen von Absperr- oder Drosselorganen für Gasleitungen nach Patent 380 029, dad. gek., daß der Haubenschwimmer doppelwandig mit innenliegender, oben befindlicher Öffnung ausgeführt und mit einem für den Wasserein- und -austritt eingebauten Drosselorgan versehen ist. — 2. dad. gek., daß durch den Haubenschwimmer eine Absperrvorrichtung (Ventil, Hahn od. dgl.) betätigt wird, durch welche eine in der Siphonleitung befindliche Strahlpumpe in Betrieb gesetzt wird. — 3. dad. gek., daß die in der Siphonleitung befindliche Strahlpumpe bei in der Gasleitung sich bildendem Vakuum durch das von diesem Vakuum hoch-

gezogene, überfallende Wasser betätigt wird. — 4. dad. gek., daß die Entleerung des Schwimmerbehälters durch ein Siphonrohr mit einer Strahlpumpe erfolgt. — Bei der neuen Vorrichtung wird durch den Haubenschwimmer eine Absperrvorrichtung (Ventil, Hahn, Schwimmer usw.) betätigt, durch die eine in der Siphonleitung befindliche Strahlpumpe in Betrieb gesetzt wird, so daß dadurch das Siphonrohr mit dauernd saugendem Strahler den oberen Behälter entleert. Durch die verschiedene Einstellung dieses Drosselorgans kann die Zeit des Ansprechens von dem Siphonrohr eingestellt werden, da sich der Haubenschwimmer durch das Drosselorgan erst füllen muß, ehe er das Ventil zur Strahlpumpe betätigt. Es wird dadurch erreicht, daß bei kurzen, die Betriebsanlagen nicht gefährdenden Vakuum-