

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 Chlorentwicklung. 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 Analyseergebnis.

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 Kaliumkobaltinitrit abscheidbar ist. Darauf beruht das Wesen des von uns ausgearbeiteten Verfahrens. Die salpetersaure Stahl-Lösung 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-Wolffschen 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 aufgeköcht. Man verdünnt mit etwa 100 ccm Wasser und fällt vorsichtig mit aufgeschlämmtem Zinkoxyd. Dann füllt man bis zur Marke auf und filtriert durch ein Faltenfilter.

300 ccm des Filtrates werden in einem 800-ccm-Becherglas stark eingeeengt. 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 aufgeschlämmtes Zinkoxyd zu, kocht nochmals auf und titriert mit Permanganat bis auf rosa.

Zahlentafel.

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 | 0,13 | 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 Arsens gefunden 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 Bisulfit statt Bisulfat. Dr. J. K r a u ß.

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-