

## Analytisch-technische Untersuchungen.

### Die potentiometrische Analyse der Stahlhärtungsmetalle und Spezialstähle (1. Mitteilung). Bestimmung von Chrom und Vanadin neben Eisen.

Von E. ZINTL und PH. ZAIMIS.

Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München.

(Eingeg. 11. August 1927.)

Nachfolgend berichten wir über unsere bisherigen Ergebnisse bei einigen Untersuchungen, die zum Zweck der Vereinfachung der Analyse von Stahlhärtungsmetallen und Spezialstählen mit Hilfe potentiometrischer Titrationsmethoden angestellt wurden. Mit derartigen Methoden lassen sich nicht nur Fortschritte in bezug auf Genauigkeit und Zeitersparnis erzielen, sondern auch ganz neue Möglichkeiten schaffen, die von der Aufindung spezieller Indikatoren unabhängig sind. Der Schwerpunkt potentiometrischer Verfahren liegt vor allem in ihrer größeren Störungsfreiheit, in der Möglichkeit der Nebeneinanderbestimmung mehrerer Stoffe in einer Operation; es ist vorauszusehen, daß auf diesem Weg viele jener zeitraubenden und umständlichen Trennungen sich vermeiden lassen, die zur Isolierung der Stahlbestandteile vorzunehmen sind, ehe man sie maßanalytisch bestimmen kann. In den Vereinigten Staaten sind namentlich durch Kelley<sup>1)</sup> und Willard<sup>2)</sup> schon solche potentiometrische Methoden ausgearbeitet worden, die dort seit längerer Zeit in Hüttenlaboratorien mit Erfolg Verwendung finden und auf die wir gelegentlich noch näher eingehen werden. Die praktische Brauchbarkeit potentiometrischer Verfahren für Betriebsanalysen der Stahlindustrie ist damit erwiesen.

Wir haben uns zunächst mit der potentiometrischen Bestimmung von Chrom und Vanadin in Gegenwart von Eisen befaßt; die Spezialisierung unserer Resultate für die Stahlanalyse behalten wir einer weiteren Mitteilung vor.

#### Apparatur und Reagentien.

Die zur potentiometrischen Titration verwendete einfache Apparatur, die auch das Arbeiten mit luftempfindlichen Lösungen unter Kohlensäure erlaubt, wurde schon früher beschrieben<sup>3)</sup>. Wir haben hier lediglich statt der „gesättigten“ Kalomelzelle die Vergleichselektrode mit Quecksilber, Mercurosulfat und 2*n*-Schwefelsäure benutzt. Der elektrolytische Heber war ebenfalls mit 2*n*-Schwefelsäure statt mit gesättigter Chlorkaliumlösung gefüllt, damit kein Chlorid in die zu titrierende Lösung kam.

Über die Verwendung von Chromosalzlösungen für maßanalytische Zwecke, ihre Darstellung und Aufbewahrung wurde schon früher berichtet<sup>3)</sup>. Eine etwa *n*/<sub>10</sub>-CrSO<sub>4</sub>-Lösung erhielten wir durch Reduktion von Bichromat mit Zink und Salzsäure, Fällung von Chromoacetat und Auflösen des gewaschenen Niederschlags in verdünnter Schwefelsäure. Ihr Wirkungswert änderte sich nur unmerklich im Verlauf einiger Wochen.

<sup>1)</sup> Kelley u. Conant, Journ. Amer. chem. Soc. 38, 341 [1916]; Ind. engin. Chem. 8, 719 [1916]; Kelley, Spencer, Illingworth u. Gray, ebenda 10, 19 [1918]; Kelley, Adams u. Wiley, ebenda 9, 780 [1918]; Kelley, Wiley, Bohn u. Wright, ebenda 11, 632 [1919]; Kelley u. Wiley, ebenda 11, 1053 [1919]; Kelley, Wiley, Bohn u. Wright, ebenda 13, 939 [1921].

<sup>2)</sup> Willard u. Fenwick, Journ. Amer. chem. Soc. 45, 84, 928 [1923].

<sup>3)</sup> Zintl u. Rienäcker, Ztschr. anorg. allg. Chem. 161, 374 [1927].

Kaliumbichromatlösungen von bestimmtem Titer wurden durch Auflösen abgewogener Mengen eines mehrfach umkristallisierten und getrockneten Salzes zum Liter hergestellt.

Ammoniumvanadatlösung bereiteten wir aus gereinigtem Ammonvanadat; die Einstellung wurde durch potentiometrische Titration mit Ferrosulfat<sup>4)</sup> und Permanganat<sup>5)</sup> vorgenommen.

Ferrosulfatlösungen aus reinem Eisenammoniumalaun wurden potentiometrisch mit Chromosulfat und mit Permanganat eingestellt.

Schwefelsaure Ferrosulfatlösung wurde in der früher angegebenen Füllbürette<sup>3)</sup> mit angeschlossener Vorratsflasche unter Wasserstoff aufbewahrt, so daß ihr potentiometrisch gegen Permanganat oder Bichromat bestimmter Titer monatelang konstant blieb.

Die Lösung von arseniger Säure wurde durch Einwiegen von gereinigtem und sublimiertem Arsenik hergestellt und mit Kaliumbromatlösung potentiometrisch kontrolliert<sup>6)</sup>.

#### Bestimmung von Chrom, Vanadin und Eisen mit Chromosulfat.

Titration von Chromat mit Chromosulfat.

Chromat wird in schwefelsaurer Lösung von Chromosalz momentan zu Chromisalz reduziert. Der Endpunkt ist an einem sehr großen Potentialsprung äußerst scharf zu erkennen. Vgl. Kurve 1 in Abb. 1.

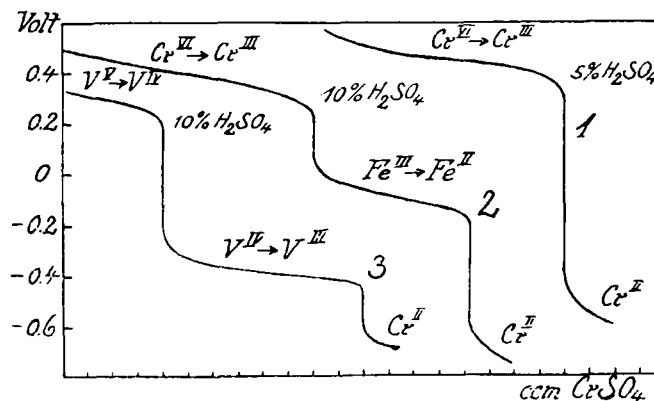


Abb. 1.

Zur Entfernung des Luftsauerstoffs muß die Chromatlösung vorher unter Kohlensäure kurz ausgekocht werden. Kocht man längere Zeit, so zerfällt die Chromsäure, besonders in stärker sauren Lösungen, zu einem merkbaren Betrag.

Der gelöste Luftsauerstoff, der zu hohe Resultate verursachen würde, wird jedoch durch einmaliges kurzes Aufkochen praktisch vollständig entfernt, wobei ein

<sup>4)</sup> Kelley u. Conant, Journ. Amer. chem. Soc. 38, 341 [1916]; Willard u. Fenwick, ebenda 45, 84 [1923].

<sup>5)</sup> W. D. Treadwell, Helv. chim. Acta 2, 680 [1919]; Erich Müller u. Just, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 125, 155 [1922].

<sup>6)</sup> Zintl u. Wattenberg, Ber. Dtsch. chem. Ges. 56, 472 [1923].

merklicher Zerfall des Chromats nicht eintritt, wenn die Lösung nicht mehr als 5%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  enthält.

Die Bestimmung läßt sich sowohl bei gewöhnlicher Temperatur wie auch in der Hitze mit gleich gutem Erfolg durchführen. Wesentlich für die rasche Einstellung der Potentiale ist eine Schwefelsäurekonzentration von mehr als 3%; die Titration kann dann sehr schnell ausgeführt werden.

Beispiel\*: ccm  $n/_{10}\text{-CrSO}_4$  gef. 19,18 (ber. 19,16).

#### Gleichzeitige Bestimmung von Chromat und Eisen mit Chromosulfat.

Unter den vorstehend angegebenen Bedingungen können auch Chromat und Eisen in einer Operation bestimmt werden. Bis zum ersten Potentialsprung wird nur das Chromat reduziert, die zwischen dem ersten und zweiten Potentialsprung verbrauchte Maßlösung entspricht dem vorhandenen Ferrisalz. Vgl. Kurve 2 in Abb. 1.

Beispiel: ccm  $n/_{10}\text{-CrSO}_4$  für Cr gef. 20,11 (ber. 20,13), für Fe gef. 20,32 (ber. 20,30).

#### Bestimmung des Vanadins mit Chromosulfat.

Schwefelsaure Vanadatlösungen werden durch Chromosalz sofort zu Vanadylsalz und dann quantitativ zur dreiwertigen Stufe reduziert. Die Titrationskurve 3 in Abb. 1 zeigt zwei Potentialsprünge; der erste markiert die vollendete Reduktion der Vanadinsäure zu Vanadylsalz, der zweite die des Vanadyls zu Vanadisalz.

Bei der Titration sind die oben für die Chromatbestimmung angegebenen Bedingungen bezügl. der Dauer des Auskochens und der Säurekonzentration einzuhalten, da auch die Vanadinsäure bei längerem Sieden teilweise zerfällt.

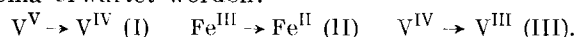
Die Bestimmung liefert zwei unabhängige Werte für das Vanadin, die unter sich und mit der Theorie übereinstimmen:

ccm  $n/_{10}\text{-CrSO}_4$  für  $\text{V}^{\text{V}} \rightarrow \text{V}^{\text{IV}}$  gef. 10,44, für  $\text{V}^{\text{IV}} \rightarrow \text{V}^{\text{III}}$  gef. 10,44 (ber. 10,44).

O. Tomicek<sup>7)</sup> bestimmte Vanadinsäure mit Titantrichlorid und erhielt nur dann übereinstimmende Werte, wenn die erste Stufe in 1%iger Salzsäure, die zweite in weinsaurer Lösung titriert wurde.

#### Gleichzeitige Bestimmung von Vanadin und Eisen mit Chromosulfat.

Wird eine Lösung, die gleichzeitig Vanadinsäure und Ferrisalz enthält, mit Chromosulfat titriert, so können aus dem Vergleich der Titrationskurven 2 und 3 in Abb. 1 drei Potentialsprünge gemäß folgendem Schema erwartet werden:



Es stellte sich nun heraus, daß beim Titrieren in der Hitze ein Sprung I niemals zu beobachten ist, gleichgültig, welche Säurekonzentration angewandt wird. Auch bei gewöhnlicher Temperatur gehen in schwach sauren Lösungen die Vanadat- und Ferrisalzreduktion nur kontinuierlich ineinander über. Der Sprung I ist dagegen um so besser ausgeprägt, je höher die Säurekonzentration und je tiefer die Temperatur ist. Bei nicht zu großen Mengen Eisen genügt 10%ige Schwefelsäure und Zimmertemperatur, bei sehr großen Eisen-

quantitäten muß 20%ige Schwefelsäure und Eiskühlung angewandt werden. Dieser Befund stimmt mit den Angaben von Kelley<sup>8)</sup> über die Bedingungen der Vanadattitration mit Ferrosulfat überein.

Umgekehrt wurden die Sprünge II und III nur bei nicht zu großer Säurekonzentration in brauchbarer Ausprägung erhalten. Die Konzentration der freien Säure darf besonders beim Sprung II 5% nicht übersteigen. Höhere Temperatur beschleunigt hier die Einstellung der Potentiale.

Um an der gleichen Lösung alle drei Sprünge deutlich zu erhalten, können folgende Wege eingeschlagen werden:

1. Man titriert in stark saurer Lösung in der Kälte bis zum Sprung I, verdünnt dann mit ausgekochtem Wasser und titriert in der Hitze bis zum Sprung III. Neutralisation der Schwefelsäure nach dem Sprung I erwies sich nicht als genügend, da sie nur den Einfluß der Wasserstoffionen, nicht aber den der Sulfationen beseitigt. Die Wirkung der Schwefelsäure ist nämlich eine zweifache: Einerseits steigen die Potentiale

$$\begin{aligned} \varepsilon_1 &= \varepsilon_1 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{VO}_3^-][\text{H}^+]^4}{[\text{VO}^{++}]} \\ \varepsilon_2 &= \varepsilon_2 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{VO}^{++}][\text{H}^+]^2}{[\text{V}^{++}]} \end{aligned}$$

mit zunehmender Wasserstoffionenkonzentration, andererseits wird Ferriion durch Sulfat komplex gebunden und dadurch das Potential

$$\varepsilon_3 = \varepsilon_3 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[\text{Fe}^{+++}]}{[\text{Fe}^{++}]}$$

erniedrigt.

2. Sprung I ist auch in schwach sauren Lösungen gut ausgeprägt, wenn das Ferrisalz durch Zusatz von Phosphorsäure noch stärker komplex gebunden wird als in der stark schwefelsauren Lösung. Ein Sprung II tritt dann ohne weiteres nicht auf. Wird die Maskierung des Ferrisalzes jedoch nach dem ersten Sprung durch etwas Salzsäure wieder teilweise aufgehoben, so sind die Sprünge II und III sehr gut brauchbar.

Bezügl. der näheren Ausführung und der Resultate beider Methoden vgl. die nachfolgend beschriebene gleichzeitige Titration von Chrom, Vanadin und Eisen.

#### Gleichzeitige Bestimmung von Chrom, Vanadin und Eisen mit Chromosulfat.

Die gleichzeitige Bestimmung von Chromat, Vanadat und Eisen läßt sich nach den vorstehend beschriebenen Methoden zur Titration von Vanadat und Eisen ausführen. Die Kurven in Abb. 2 geben den Potentialverlauf wieder. Bis zum Sprung I wird Chromat zu Chromsalz, Vanadat zu Vanadylsalz reduziert und die bis dahin verbrauchte Chromlösung ( $v_1$  ccm) entspricht der Summe von Chrom und Vanadin. Zwischen den Sprüngen I und II ( $v_2$  ccm  $\text{CrSO}_4$ ) wird das Ferrisalz zur zweiwertigen Stufe, zwischen II und III ( $v_3$  ccm  $\text{CrSO}_4$ ) das Vanadylsalz zu dreiwertigem Vanadin reduziert.

$$\begin{aligned} \text{Chrom} &= v_1 - v_3 \\ \text{Eisen} &= v_2 \\ \text{Vanadin} &= v_3. \end{aligned}$$

Chromat und Vanadat werden also auf der ersten Titrationsstufe nur als Summe gefunden. Das Chromat wirkt aber etwas stärker oxydierend als das Vanadat, was sich in den Titrationskurven darin äußert, daß eine Andeutung eines Wendepunktes auftritt, sobald ungefähr die dem Chromat entsprechende Menge Maß-

\*) Wir beschränken uns zwecks Platzersparnis hier und später auf die Wiedergabe eines einzigen Resultats aus einer größeren Reihe von Analysen. Die Abweichungen vom theoretischen Wert übersteigen die Ablesefehler (0,03 ccm) nicht, wenn nichts anderes bemerkt ist.

<sup>7)</sup> Tomicek. Rec. Trav. chim. Pays-Bas 43, 784 [1924].

<sup>8)</sup> Kelley u. Conant, Journ. Amer. chem. Soc. 38, 341 [1916].

lösung zugesetzt ist (vgl. Abb. 2). Dieser Wendepunkt ist für analytische Zwecke aber viel zu unscharf und tritt außerdem immer etwas zu spät ein, weil Chromat und Vanadylsalz zu langsam miteinander reagieren, so daß bei vollendeter Reduktion des Chromats immer schon etwas Vanadylsalz vorhanden ist.

Man verfährt folgendermaßen:

1. Die nahezu neutrale oder mit einigen Tropfen Ammoniak versetzte Lösung, die Chrom und Vanadin quantitativ als Chromat und Vanadat enthält, wird zur Entfernung des gelösten Sauerstoffs unter Kohlensäure kurz ausgekocht, dann abgekühlt und mit kalter luftfreier 40%iger Schwefelsäure auf einen Säuregehalt von 15% gebracht. Man darf das Auskochen nicht mit der stark sauren Lösung vornehmen, da sonst Chromat und Vanadat in merklicher Menge zerfallen, und zwar hat es nach unseren Versuchen den Anschein, als ob dieser Zerfall beträchtlicher wäre, wenn Chrom- und Vanadinsäure gleichzeitig anwesend sind. Aus diesem Grund wird

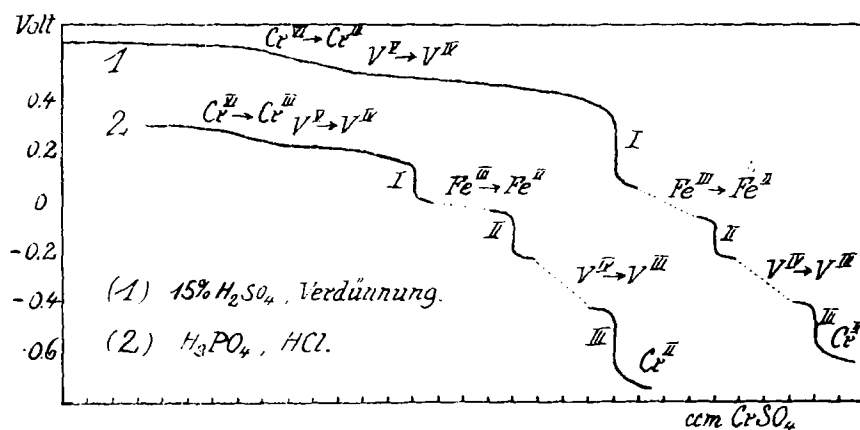


Abb. 2.

auch das Auskochen in nahezu neutraler Lösung vorgenommen. Nun wird mit Chromosulfat bis zum Sprung I titriert, dann mit ausgekochtem Wasser auf das dreifache Volumen verdünnt und die Titration in der Hitze beendet. Kurve 1 in Abb. 2 gibt die Lage der Wendepunkte an.

Resultate: ccm  $n_{10}$ -CrSO<sub>4</sub> für Cr gef. 9,97 (ber. 9,98), für Fe gef. 9,64 (ber. 9,64), für V gef. 12,23 (ber. 12,22).

2. Etwas bequemer läßt sich die Bestimmung in schwach phosphorsauren Lösung ausführen. Nachdem die fast neutrale Lösung wie vorher kurz ausgekocht und wieder abgekühlt ist, versetzt man mit 1 bis 2 ccm Phosphorsäure ( $d = 1,7$ ) und titriert bis zum ersten Sprung. Dann wird so viel Salzsäure zugegeben, daß die Lösung 1 bis höchstens 5% Salzsäure enthält, erhitzt und bis zum Sprung III titriert (Kurve 2 in Abb. 2). Zu große Mengen Salzsäure bewirken eine Verflachung von Sprung II.

Resultate: ccm  $n_{10}$ -CrSO<sub>4</sub> für Cr gef. 10,13 (ber. 10,16), für Fe gef. 9,85 (ber. 9,84), für V gef. 12,47 (ber. 12,46).

Die Veränderung des Säuregehaltes der Lösung während der Titration ist deshalb notwendig, weil eine mittlere Säurekonzentration nicht existiert, bei der alle drei Sprünge brauchbar ausgebildet sind.

O. Tomicek<sup>9)</sup> hat nun eine Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Chrom, Vanadin und Eisen angegeben, die auf der analogen Stufentitration mit Titantrichlorid beruht, wobei die Sprünge I und II in 1,5%iger Salzsäure, Sprung III in weinsaurer Lösung aufgenommen werden. Nach unseren Erfahrungen ist die vorgeschriebene Acidität für Sprung I viel zu klein,

<sup>9)</sup> Tomicek, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 43, 809 [1924].

und das von Tomicek angeführte Titrationsbeispiel zeigt auch einen Wendepunkt, der kaum als „Sprung“ angesprochen werden kann und deshalb für praktische Zwecke wohl nicht in Frage kommt. Zudem haben wir die Angaben Tomiceks nachgeprüft und sind dabei zu unbefriedigenden Resultaten hinsichtlich der Qualität des Umschlags I gekommen.

#### Die Bestimmung von Chrom und Vanadin in Gegenwart großer Eisenmengen.

Die oben beschriebene Methode zur Bestimmung von Chrom und Vanadin in Gegenwart von Eisen läßt sich nur dann verwenden, wenn die Menge des Eisens nicht zu groß ist im Verhältnis zu jener des Chroms und Vanadins. Mit ansteigender Eisenmenge verflacht nämlich der Sprung II, und in Lösungen, in denen z. B. das Verhältnis  $4\text{Fe} : \text{V} = 50$  war, konnte keine Andeutung eines Wendepunktes II mehr wahrgenommen werden. Zur Analyse von Chrom-Vanadin-Stählen kämen also die obigen Methoden ohne vorherige Entfernung der Hauptmenge des Eisens etwa nach der Äthermethode<sup>10)</sup> nicht in Frage.

Der Sprung I, der die vollständige Reduktion der Chrom- und Vanadinsäure anzeigt, wird dagegen durch große Eisenmengen nicht merklich verschlechtert, falls die Titration nicht in phosphorsaurer, sondern in stark schwefelsaurer Lösung ausgeführt wird. Man kann also bei Gegenwart von viel Eisen zunächst nur die Summe von Chrom und Vanadin bestimmen. Die bisher bekannten Methoden zur potentiometrischen Analyse von Chrom-Vanadin-Stählen beruhen sämtlich darauf, daß nach der Reduktion der Chrom- und Vanadinsäure mit Ferrosulfat letztere wieder selektiv oxydiert wird.

Am einfachsten scheint das Verfahren von Kolthoff und Tomicek<sup>11)</sup> zu sein, wonach sich das Vanadylsalz mit Permanganat bei 80° titrieren läßt, angeblich ohne eine gleichzeitige Bildung von Chromat. Wir haben diese Methode eingehend nachgeprüft und können die Angaben von Kolthoff und Tomicek, wonach man auf diesem Wege gute Resultate erhält, nicht bestätigen. Wir fanden vielmehr, daß das Chromsalz stets merkbar oxydiert wird durch das Permanganat<sup>12)</sup>. Chromat und Vanadylsalz reagieren nicht sehr rasch miteinander, weshalb der das Ende der Vanadin-oxydation anzeigende Wendepunkt immer zu spät eintritt, falls die Chrommenge nicht gering ist im Vergleich zu der des Vanadins. Weiter ist aber auch dieser Wendepunkt nur so unscharf ausgebildet, wenn man Gleichgewichtspotentiale abwartet, daß man ihn wohl kaum als brauchbaren Titrationsendpunkt betrachten kann. Dies ist aus den Angaben der Autoren selbst am besten zu ersehen, die folgendes Beispiel geben:

ccm $n_{20}$ -KMnO <sub>4</sub>	9,50	9,70	9,90	10,10
a . . . . .	414	417	424	427

Trotz der großen Reagenszusätze von je 0,2 ccm ändert sich das Potential am Wendepunkt nur um 14 Millivolt, vor- und nachher je um 6 Millivolt.

Während die bisherigen Methoden das Chrom nur als Differenz liefern, haben wir versucht, die Chrom-

<sup>10)</sup> Vgl. Ledeburs Leitfaden f. Eisenhüttenlab., Braunschweig 1925, 55.

<sup>11)</sup> Kolthoff u. Tomicek, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 43, 447 [1924].

<sup>12)</sup> Vgl. dazu u. a. Ledeburs Leitf. f. Eisenhüttenlab. Braunschweig 1925, 55.

säure in Gegenwart der Vanadinsäure direkt zu titrieren, wobei wir von der schon erwähnten Beobachtung ausgingen, daß die Chromsäure etwas stärker oxydierend wirkt als die Vanadinsäure und deshalb bei ihrer gemeinsamen Reduktion mit Chromo- oder Ferrosulfat ein entsprechender Wendepunkt angedeutet ist. Dieser Wendepunkt tritt zu spät ein und ist ganz unscharf. An der Eintropfstelle des Reduktionsmittels wird ja gleichzeitig Chromat und Vanadat reduziert, und da Vanadylsalz durch Chromsäure besonders in geringer Konzentration langsam oxydiert wird, so ist bereits etwas Vanadinsäure reduziert, ehe noch alles Chrom in der dreiwertigen Form vorliegt. Eine direkte Titration der Chromsäure in Gegenwart der Vanadinsäure läßt sich also nur mit einem Reduktionsmittel durchführen, das die Chromsäure rasch, die Vanadinsäure gar nicht reduziert.

Wir fanden nun, daß arsenige Säure die Chromsäure in stärker saurer Lösung rasch reduziert, die Vanadinsäure aber nur wenig angreift<sup>13)</sup>.

#### Titration der Chromsäure neben Eisen mit arseniger Säure.

Die Angaben der Literatur<sup>14)</sup> über die Bestimmung der Chromsäure mit arseniger Säure gehen alle dahin, daß ein Überschuß der arsenigen Säure zugesetzt und nach einiger Zeit mit Jod oder Kaliumpermanganat zurücktitriert werden muß. Es stellte sich heraus, daß die Reaktion in stark schwefelsaurer Lösung so rasch verläuft, daß man Chromsäure bei gewöhnlicher Temperatur direkt mit arseniger Säure potentiometrisch titrieren kann. Die Konzentration der Schwefelsäure beträgt dabei zweckmäßig nicht unter 20%, damit die Ablesung der Potentiale auch in der Gegend des Endpunktes sofort vorgenommen werden kann. Der Sprung selbst ist sehr groß und betrug durchschnittlich mehr als 100 Millivolt pro Tropfen  $n/10$   $As_2O_3$ . (Vgl. Kurve 1 in Abb. 3.) Zu Beginn der Titration steigt in der Regel

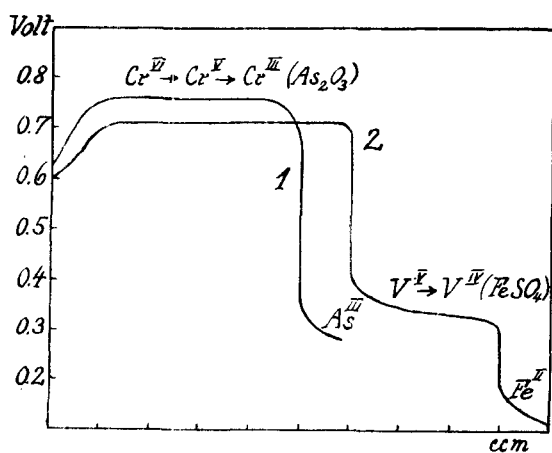


Abb. 3.

das Potential an, statt zu fallen, um dann bis kurz vor dem Umschlag nahezu konstant zu bleiben; auf diesen Punkt werden wir unten noch zurückkommen<sup>15)</sup>.

<sup>13)</sup> Vgl. dazu auch Kelley, Wiley, Bohn u. Wright, Ind. engin. Chem. 11, 632 [1919]; R. Lang, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 152, 205 [1926].

<sup>14)</sup> Literatur bei Beckurts, Methoden der Maßanalyse, Braunschweig 1913, und R. Lang, loc. cit.

<sup>15)</sup> Über ähnliche Anomalien vgl. Forbes u. Bartlett, Journ. Amer. chem. Soc. 35, 1527 [1913]; Kelley u. Conant, Ind. engin. Chem. 8, 723 [1916]; Kelley, Adams u. Wiley, ebenda 9, 784 [1917]; W. D. Treadwell, Helv. chim. Acta 5, 732 [1922]; Zintl u. Rauch, Ztschr. anorg. allg. Chem. 146, 285 [1925].

Beispiel: ccm  $As_2O_3$  (Mikrobürette) für 17 mg Cr (450 mg Fe) gef. 10,01 (ber. 10,00).

Eisen ist auch in sehr großen Mengen ohne Einfluß auf die Titration.

#### Verhalten der Vanadinsäure gegen arsenige Säure.

Bei den ersten Versuchen zur Titration von Chromat mit arseniger Säure in Gegenwart von Vanadinsäure ergaben sich für das Chrom etwas zu hohe Resultate, die mit der Vanadinmenge anstiegen und auf eine geringe Reduktion der Vanadinsäure (unter unseren Bedingungen etwa 1%) zurückgeführt werden mußten.

Auffallenderweise stellte sich nun heraus, daß die Vanadinsäure durch die arsenige Säure um so weniger angegriffen wird, je mehr Ferrisalz gleichzeitig in der Lösung vorhanden ist. 225 mg Fe auf 57 mg in 100 ccm genügten bereits, um die partielle Reduktion der Vanadinsäure durch  $As_2O_3$  vollständig aufzuheben.

Wir können für dieses merkwürdige Verhalten vorläufig keine Erklärung geben und begnügen uns zunächst mit der Tatsache, daß die Vanadinsäure durch arsenige Säure nicht angegriffen wird, falls die Konzentration des Ferrisalzes jene des Vanadats erheblich übersteigt, eine Bedingung, die ja bei der Stahlanalyse immer erfüllt ist.

#### Titration von Chrom und Vanadin in Gegenwart großer Eisenmengen.

Bei Zusatz von arseniger Säure zu einer Lösung von Chromat, Vanadat und nicht zu kleinen Mengen Ferrisalz in 20%iger Schwefelsäure wird nur die Chromsäure reduziert und der Endpunkt dieser Reaktion zeigt sich durch einen sehr gut ausgeprägten Potentialsprung an, wie er aus Kurve 2 in Abb. 3 zu ersehen ist. Die Einstellung der Potentiale erfolgt nahezu momentan, so daß die Titration sehr rasch ausgeführt werden kann. Anschließend kann sofort die Bestimmung der Vanadinsäure durch Titration mit Ferrosulfat vorgenommen werden; ein Überschuß an arseniger Säure stört diese Bestimmung nicht. Der Potentialverlauf ist ebenfalls aus Kurve 2 in Abb. 3 zu ersehen. Eine Entfernung des gelösten Luftsauerstoffs ist hier nicht notwendig.

Man verfährt also wie folgt: Die salzsäurefreie Lösung, die das Chrom als Chromat, das Vanadin als Vanadat und eine größere Menge Ferrisalz enthält, wird mit 50%iger Schwefelsäure (nicht mit konzentrierter Schwefelsäure, um Zerfall von Chrom- und Vanadinsäure durch Erhitzen zu vermeiden) versetzt, bis sie mindestens 20% Schwefelsäure enthält. Größere Säurekonzentration schadet nicht, bei geringerer Acidität verlangsamt sich die Einstellung der Potentiale an den Endpunkten. Man titriert dann mit arseniger Säure das Chrom und anschließend mit Ferrosulfatlösung das Vanadin, bei kleinen Quantitäten Chrom und Vanadin mit  $n/10$ -Lösungen aus Mikrobüretten. Ist nur wenig Vanadin zugegen, so muß die Lösung mit Eis gekühlt werden, damit der Vanadinendpunkt deutlich wird. Wichtig ist im letzteren Fall auch die Vorbehandlung der Platinelektrode. Die besten Sprünge werden mit einer Elektrode erhalten, die vor der Titration mit Sauerstoff beladen wurde durch Eintauchen in heiße, konzentrierte Chromschwefelsäure und Abspülen mit Wasser.

Die Qualität der Endpunkte ist aus nachfolgendem Beispiel ersichtlich, bei dem die Lösung 8,6 mg Cr, 2,8 mg V und 1 g Eisen in 150 ccm enthielt.

## Brückenablesung.

ccm $\frac{1}{20}$ -As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	mm	$\Delta$ mm
6,10	345	0
6,32	345	0
6,42	345	5
6,45	340	100 Endpunkt 6,47 ccm
6,49	240	43
6,52	197	
ccm $\frac{1}{100}$ -N.-FeSO <sub>4</sub>		
6,56	156	3
6,59	153	4
6,63	149	9
6,66	140	24 Endpunkt 6,68 ccm
6,69	116	11
6,71	105	

## Resultate:

mg Fe	mg Cr	mg V	cem As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		cem FeSO <sub>4</sub>		% Cr		% V	
			ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
113,1	86,30	28,38	50,00	49,99	4,50	4,50	37,89	37,88	12,46	12,46
904,8	8,63	2,84	5,01	5,00	1,73	1,75	0,942	0,940	0,310	0,314

Jede dieser Bestimmungen nahm nicht mehr als 15 Minuten in Anspruch. Wir glauben, daß die Methode in Anbetracht der Schnelligkeit und Genauigkeit zur Bestimmung von Chrom und Vanadin im Stahl Vorteile vor den bisher bekannten bieten wird; über ihre spezielle Anwendung auf diesen Fall werden wir noch genauer berichten. Sie kann natürlich auch für die Analyse beliebiger Chromat-Vanadatlösungen verwendet werden, wenn man eine größere Menge Ferri-sulfat zusetzt.

Phosphorsäure ist ohne Einfluß auf die Resultate; eine Lösung mit 452,4 mg Fe, 17,26 mg Cr<sup>VI</sup>, 56,77 mg V<sup>V</sup> und 10 ccm H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (d = 1,7) in 100 ccm 20%iger Schwefelsäure erforderte z. B. 9,97 statt 9,99 ccm As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und 9,08 statt 9,10 ccm FeSO<sub>4</sub>.

Salpetersäure stört die Chrombestimmung nicht, größere Mengen verschlechtern den Endpunkt der Vanadintitration und verursachen dabei einen kleinen Mehrverbrauch.

mg Fe	mg Cr	mg V	ccm As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		ccm FeSO <sub>4</sub>		g NaNO <sub>3</sub>
			ber.	gef.	ber.	gef.	
452.4	17.26	56.77	10.00	9.99	4.52	4.55	2.5
452.4	17.26	113.54	10.00	10.00	9.04	9.12	5

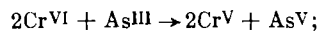
Molybdänsäure und Nickel stören ebenfalls nicht:

mg Fe	mg Cr	mg V	mg Mo	mg Ni	ccm As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> für Cr		ccm FeSO <sub>4</sub> für V	
					ber.	gef.	ber.	gef.
452,4	8,63	14,19	21	—	5,01	5,00	8,68	8,68
			—	27	5,01	5,00	8,74	8,76

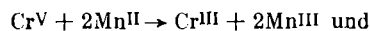
Einfluß des Mangans und Kobalts auf die Bestimmung von Chrom und Vanadin in Gegenwart großer Eisenmengen.

Titriert man Chromsäure potentiometrisch in stark saurer Lösung mit arseniger Säure bei Gegenwart von Manganosalz, so wird erheblich zu wenig arsenige Säure

verbraucht. Die Lösung nimmt dabei zuerst eine braune, in der Gegend des Sprungs schließlich eine rötlich-violette Farbe an, die von drei- oder vierwertigem Mangan herrührt. Während die Chromsäure in 20%iger Schwefelsäure auf Manganosalz direkt nicht einwirkt, wird also das zweiwertige Mangan oxydiert, wenn gleichzeitig die Chromsäure durch arsenige Säure reduziert wird. Es ist bekannt, daß Arsenigsäure Manganisalz stabilisiert<sup>16)</sup>; Arsenigsäure in kleiner Konzentration begünstigt aber nach unseren Versuchen eine direkte Oxydation des Manganosalzes durch das 6-wertige Chrom nicht merkbar. Es handelt sich hier um eine induzierte Reaktion, eine bei der Chromsäure schon oft beobachtete Erscheinung, deren Erklärung nach Luther<sup>17)</sup> in der Bildung von 5-wertigem Chrom als Zwischenstufe bei der Reduktion der Chromsäure zu suchen ist. In unserem Fall würde also die Reaktion nach folgendem Schema ablaufen:



das primär gebildete Cr<sup>V</sup> reagiert nach zwei Richtungen:



Die höhere Oxydationsstufe des Mangans, die hier durch Mn<sup>III</sup> dargestellt ist, reagiert nur sehr langsam mit arseniger Säure, so daß bei obiger Reaktion erhebliche Mengen Mn<sup>III</sup> gebildet werden. Begünstigt wird dies vielleicht noch durch den Umstand, daß As<sup>III</sup> mit Cr<sup>V</sup> langsamer wie mit Cr<sup>VI</sup> reagiert, eine Vermutung, die durch den Potentialverlauf bei der Titration der Chromsäure mit arseniger Säure gestützt zu werden scheint. Die Kurve (Abb. 3) zeigt nämlich an Stelle eines Abfalls einen sehr auffallenden Anstieg des Potentials zu Beginn der Titration, der wesentlich stärker ausgeprägt ist als bei Verwendung anderer Reduktionsmittel und der auf die Anwesenheit 5-wertigen Chroms zurückzuführen ist. Wenn sich nämlich Cr<sup>V</sup> zu Cr<sup>VI</sup> und Cr<sup>III</sup> disproportioniert, so muß das Oxydationspotential Cr<sup>V</sup>/Cr<sup>III</sup> größer sein als Cr<sup>VI</sup>/Cr<sup>III</sup>; der beobachtete Anstieg kann somit als Beweis für die Zwischenbildung erheblicher Mengen Cr<sup>V</sup> (oder auch Cr<sup>IV</sup>) gelten.

In konzentriert-phosphorsaurer Lösung wird Manganosalz durch Chromsäure direkt zu Manganphosphat oxydiert, während die Reaktion in verdünnt phosphorsaurer Lösung wie bei Arsenigsäure ausbleibt.

Mangan stört also bei der oben beschriebenen Methode zur Bestimmung von Chrom und Vanadin neben viel Eisen; es verursacht zu niedrige Werte für das Chrom und entsprechend zu hohe für das Vanadin, weil das bei der Chromatreduktion gebildete Mn<sup>III</sup> durch Ferrosulfat gleichzeitig mit der Vanadinsäure reduziert wird. Wir müssen also vorläufig das in Chrom-Vanadin-Stählen stets vorhandene Mangan vor der Bestimmung des Chroms und des Vanadins als Dioxyd abscheiden und entfernen. Versuche, die durch Mangan bewirkte Störung ohne vorherige Entfernung des Mangans z. B. durch Zusatz eines Katalysators<sup>18)</sup> für die Reaktion zwischen Mn<sup>III</sup> und As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu beseitigen, sind noch nicht zum Abschluß gelangt.

<sup>16)</sup> Deiß, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 145, 365 [1925].

<sup>17)</sup> Luther u. Schilow, Ztschr. physikal. Chem. 46, 777 [1903]; Luther u. Rutter, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 54, 1 [1907]; C. Wagner, Habilitationsschrift München 1927. Über die Isolierung von Verbindungen des 5-wertigen Chroms: Weinland, Ber. Dtsch. chem. Ges. 38, 3784 [1905]; 39, 4042 [1906]; 40, 2090 [1907]; Hein, ebenda 54, 1905, 2708, 2727 [1921]; 57, 8 [1924].

<sup>18)</sup> R. Lang, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 152, 197 [1926]; Cantoni, Annali Chim. appl. 16, 153 [1926].

Ähnlich dem Mangan verhält sich das Kobalt, jedoch ist der durch Kobalt bedingte Fehler sehr klein im Ver-

mg Fe	mg Cr	mg V	mg Co	ccm $\text{As}_2\text{O}_3$ für Cr		ccm $\text{FeSO}_4$ für V		% Cr		% V		% Co
				ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	
452,4	8,63	2,84	14	8,10	8,08	8,77	8,85	1,81	1,80	0,59	0,60	2,93
			28	5,00	4,97	8,74	8,81	1,75	1,74	0,58	0,58	3,69

hältnis zu dem durch Mangan verursachten, vermutlich infolge der geringen Beständigkeit des dreiwertigen Kobalts unter den angegebenen Bedingungen.

Wie aus den Resultaten ersichtlich ist, kann der Fehler in praktischen Fällen wohl vernachlässigt werden, doch wird sich die geringe Störung vermutlich zusammen mit der durch Mangan bewirkten beseitigen lassen. [A. 95.]

## Versamlungsberichte.

### Hauptversammlung des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute.

Berlin, 23. Oktober 1927.

Vorsitzender: Generaldirektor Dr. A. Vögler.

Die Hauptversammlung, die von rund 2000 Teilnehmern besucht war, fand in der Staatsoper statt.

Der Verein hat einen Zuwachs von 600 neuen Mitgliedern zu verzeichnen, er umfaßt jetzt 6400 Mitglieder, davon etwa 1000 im Auslande.

Generaldirektor Dr. A. Vögler: „Stahl und Eisen und die deutsche Wirtschaft.“

Im Jahre 1913 betrug die deutsche Stahlerzeugung 18 Millionen t, sie sank durch den Krieg auf 13 Millionen t, betrug aber im Jahre 1927 18 Millionen t. Aber nicht nur mengenmäßig, auch qualitativ ist Hervorragendes geleistet worden, das zeigt die Werkstoffschau. Nimmt man die Lebensdauer des Eisens mit 30 Jahren an, dann sind es 250 Millionen t, die das eiserne Hemd der deutschen Wirtschaft bilden, was bei diesen Zahlen Qualität bedeutet, ist leicht zu erkennen. Während man früher eine Festigkeit von 750 kg/cm<sup>2</sup> forderte, verlangt man heute 1600 kg/cm<sup>2</sup>, und bei Brückenbauten 2000 kg/cm<sup>2</sup>, das bedeutet ersparte Milliarden. Im Maschinenbau verlangte man 300–700 kg/cm<sup>2</sup>, je nachdem es sich um mehr oder minder bewegte Teile handelte, heute 2000–4000 kg/cm<sup>2</sup>. Die Elektrizitätserzeugung ist besonders große Nutznießerin des Qualitätsfortschrittes, denn durch die Verwendung der siliciumlegierten Stähle tritt eine Ersparnis von 2 Millionen Kilowatt ein. Die gleiche Qualitätsarbeit hat erreicht, daß man im Dampfkesselbau von 6 Atm. auf 200 Atm. und auf Temperaturen von mehr als 500° steigen konnte. Die Chemie stellte Ansprüche in besonderer Richtung an die Widerstandsfähigkeit des Stahles, und die Ammoniaksynthese wäre nicht möglich gewesen, wenn die Stahlindustrie nicht die Gefäße geliefert hätte, die den geforderten Drucken gewachsen waren. Beim größten Eisen- und Stahlverbraucher, bei der Eisenbahn, sind das Tempo und die Drucke gestiegen, denen das rollende Material und die Schienen ausgesetzt werden, und dennoch ist die Lebensdauer mindestens die gleiche geblieben, ja, trotz des erheblich gesteigerten Umlaufs ist die Zahl der Radbrüche stark zurückgegangen. Dies alles ist erreicht worden ohne Mehraufwand an Energie, ja, der Kohlenverbrauch war 1927 um 23 Millionen t geringer als der für die kleinere Erzeugung des Jahres 1900. Heute erzeugt der Arbeiter zweieinhalbmal soviel Stahl pro Kopf als vor 20 Jahren, der Vorteil blieb nicht bei den Betrieben, denn von 1200 M. im Jahre 1900 ist der Durchschnittslohn auf 3000 M. für 1927 gestiegen.

Worauf beruhen die Fortschritte? Auf dem ständigen Eindringen der Wissenschaft. Erkenntnis reiht sich an Erkenntnis, hier heißt es „Stirb und Werde“, und es wäre eine Lust, Techniker zu sein, wenn nur immer auch die Mittel zur Durchführung vorhanden wären. Hier aber beginnt die weniger erfreuliche Seite. Noch vor einem Jahre waren wir hoffnungsvoll, wir hofften, daß auch die Gesetzgebung sich wirtschaftlich einstellt; heute sehen wir uns um diese Hoffnung betrogen. Wir betreiben Sozialpolitik, Finanzpolitik, aber keine Wirtschaftspolitik; und doch könnte unsere Handelsbilanz uns zeigen, daß das nicht richtig ist. Auch wir wollen Sozialpolitik, aber die beste Sozialpolitik ist eine blühende Wirtschaft; Wissenschaft, Technik und Wirtschaft nützen nicht, wenn die Politik nicht die psychologischen Voraussetzungen für eine ruhige Entwicklung schafft. Arbeit Freude an der

Arbeit ist das einzige Mittel für uns, um aus der schweren wirtschaftlichen, sozialen und politischen Lage herauszukommen; wir müssen mehr arbeiten als notwendig ist, um bloß zu essen, wenn wir als Volk ohne Raum unsere Zukunft aufbauen wollen, sonst bleiben wir unfrei. Freiheit des Handels ist notwendig, nicht Verbeamtung der Wirtschaft. Die deutsche Wirtschaft darf diese Freiheit um so mehr beanspruchen, da sie in der Vergangenheit bereits erwiesen hat, daß sie die Freiheit nicht mißbraucht, sondern ihr Streben stets auf das Wohl des Ganzen richtet. —

Prof. Dr. Eugen Fischer, Berlin: „Rasse und Vererbung in ihrer Bedeutung für Volk und Wirtschaft.“ —

### Internationaler Gießereikongreß.

Paris, 7. bis 10. September 1927.

H. Magdalenat, Cher: „Über die rationelle Organisation der Gießereibetriebe.“ — Prof. L. F. C. Girardet, Saint-Dié: „Ein einfaches und schnelles Verfahren zur Kontrolle der mechanischen Eigenschaften und der Struktur von Gußeisen.“ — Prof. G. Sirovich, Rom: „Über die Eigenschaften der Formsande und ihre Prüfung.“

Die besten Formsande bestehen aus Quarzkörnern (kristallinische Kieselsäure) umhüllt von einer dünnen Schicht reinen Kaolins. Der Quarz hat die Aufgabe, ohne geringste Erweichung oder sonstige Veränderung dem Einfluß der Hitze des geschmolzenen Metalls Widerstand zu leisten, während das Kaolin die Aufgabe hat, der Masse die notwendige Plastizität zu erteilen, um die Form vollständig auszufüllen und unverändert zu erhalten. Sie gestattet es weiter der Luft, sich vor Eingießen des Metalls in der Form zu verteilen, und den Gasen, die während des Gießens und der Abkühlung sich entwickeln, an die Luft zu entweichen. In der Praxis ist der Quarz immer verunreinigt. Er besteht nicht einheitlich aus Siliciumdioxid, sondern ist von anderen Mineralien, in der Hauptsache Feldspat, begleitet. Häufig findet man auch Pyroxyle und Diabase. Einige Sande enthalten auch Carbonate von Calcium, Magnesium oder Eisen. Diese Sande können nicht als Formsande im eigentlichen Sinne angesehen werden, da sich die Carbonate in Berührung mit dem heißen geschmolzenen Metall zersetzen und dann zu Gußfehlern Anlaß geben. Unter den normalen Verunreinigungen erniedrigen die Verbindungen des Siliciums und Aluminiums den Schmelzpunkt des Quarzes und der Tonerde. Insbesondere sind in dieser Hinsicht die Feldspate schädlich. Man kann durch die chemische Analyse und die physikalische Untersuchung der Bestandteile allein sich schwer Rechenschaft über das Verhalten des Sandes für den Betrieb geben. Vortr. beschäftigt sich mit der Untersuchung des Sandes, der für Formen bestimmt ist, welche vor dem Guß nicht getrocknet werden. Die hauptsächlichen Anforderungen an den Formsand sind schwere Schmelzbarkeit und Permeabilität sowie Standfestigkeit. Im allgemeinen ist ein Sand in mechanischer Hinsicht um so widerstandsfähiger, je verdichteter er ist. Man muß in der Praxis Sand verwenden, der mit dem Maximum der Permeabilität die größte mechanische Widerstandsfähigkeit, d. h. die größte Standfestigkeit besitzt. Diese beiden Eigenschaften können nicht unabhängig voneinander betrachtet werden. Jeder Faktor hängt nun von Menge und Art des Bindemittels, der Tonerde, ab. Vortr. verweist auf die rationelle Analyse und die Arbeiten von Irresberger. Sehr häufig zeigen die Sande, deren rationelle Analyse die gleichen Ergebnisse lieferte und die eine praktisch gleiche Korngröße aufweisen, verschiedene Standfestigkeiten. Man hat daraus den Schluß gezogen, daß nicht so sehr die Menge der Tonerdesubstanz als ihre oder andere in Form von Kolloiden enthaltenen Hydrate die Standfestigkeit des Sandes beeinflussen.