

## Die potentiometrische Analyse der Stahlhärtungsstoffe und Spezialstähle.

(2. Mitteilung.)

### Bestimmung von Chrom und Vanadin in Ferrolegierungen und Edelstählen.

Von Prof. Dr. E. ZINTL und Dr. PH. ZAIMIS.

Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften zu München.

(Eingeg. 11. April 1928.)

Im Anschluß an unsere 1. Mitteilung<sup>1)</sup> beschreiben wir nachfolgend eine potentiometrische Methode zur gleichzeitigen Bestimmung von Chrom und Vanadin in Ferrolegierungen und Stählen, die unseres Erachtens wesentliche Vorteile gegenüber den bisher üblichen Verfahren bietet. Sie führt rascher zum Ziel, liefert genauere Resultate und ist auch in Gegenwart der sonst vorkommenden Stahlbestandteile anwendbar, ohne eine spezielle Trennung zu erfordern.

#### Die katalytische Wirkung des Mangans bei der Titration von Chromsäure und Vanadinsäure.

In der 1. Mitteilung wurde beschrieben, daß bei der Titration von Chromsäure mit arseniger Säure in Gegenwart von Vanadinsäure letztere nicht angegriffen wird, wenn größere Mengen Eisen zugegen sind. Es ist uns gelungen, den Grund für diese auffallende Schutzwirkung zu finden. Der Effekt ließ sich nämlich nicht mit Lösungen von reinem Eisenalaun verschiedener Herkunft gleichmäßig erzielen, mußte also einer Verunreinigung zugeschrieben werden. Mit einem käuflichen Präparat von Ferrisulfat wurden sogar zu niedrige Werte für Chrom und entsprechend zu hohe für Vanadin erhalten, wie dies stets bei Anwesenheit von Mangan der Fall war. Wir prüften deshalb unsere Alaunpräparate und fanden, daß die wirksamen etwa 0,002% Mangan enthielten. Die Gegenwart größerer Mengen Eisen ist nicht erforderlich bei der Titration von Chromsäure mit arseniger Säure, auch in Anwesenheit von Vanadinsäure, vielmehr muß die Lösung geringe Mengen Mangan als Katalysator enthalten; auch in ganz eisenfreier Lösung läßt sich die Bestimmung unter diesen Umständen ausführen.

Die katalytische Wirkung des Mangans scheint eine doppelte zu sein. Wie wir an Hand des Potentialverlaufes und der induzierten Oxydation von Manganosalz wahrscheinlich machen konnten, geht die Reduktion von Chromsäure durch arsenige Säure unter Zwischenbildung fünfwertigen Chroms in merklicher Konzentration vor sich. Die schon in vielen anderen Fällen<sup>2)</sup> beobachteten Anzeichen für das Auftreten von Cr<sup>V</sup> sind in unserem Fall vermutlich deshalb besonders ausgeprägt, weil arsenige Säure rasch mit Cr<sup>VI</sup> und nur langsamer mit Cr<sup>V</sup> reagiert. Dementsprechend geht die Reduktion von Chromsäure mit arseniger Säure in ganz eisenfreier Lösung gegen Schluß nur sehr zögernd vor sich, und man findet bei der potentiometrischen Titration unter diesen Umständen immer etwas zu niedrige Werte für das Chrom. Setzt man 0,05—0,08 mg Mangan zu, so verläuft die Reaktion rasch und quantitativ. Wir führen dies mit C. Wagner<sup>3)</sup> darauf zurück, daß Manganosalz die Dismutation von Cr<sup>V</sup> zu Cr<sup>III</sup> und Cr<sup>VI</sup> auf dem Umweg über höhere Oxydationsstufen des Mangans katalysiert.

<sup>1)</sup> E. Zintl u. Ph. Zaimis, Ztschr. angew. Chem. 40, 1286 [1927].

<sup>2)</sup> Vgl. dazu u. a. C. Wagner u. W. Preiß, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168, 265 [1928]. C. Wagner, ebenda 168, 279 [1928].

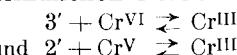
<sup>3)</sup> C. Wagner, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 168, 279 [1928].

Zu groÙe Manganmengen dürfen nicht anwesend sein, weil nach den Ausführungen in unserer 1. Mitteilung das vom Cr<sup>V</sup> zum Teil höher oxydierte Mangan durch arsenige Säure sehr langsam reduziert wird und sich deshalb wiederum zu niedrige Werte für das Chrom ergeben. Die Menge des Katalysators muß so klein sein, daß sie keinen merkbaren Fehler bedingt; 0,05—0,08 mg Mangan als Manganosalz genügen dieser Forderung.

Titriert man eine Lösung von Chromsäure in Gegenwart von Vanadinsäure bei Abwesenheit von Mangan mit arseniger Säure, so wird auch etwas Vanadinsäure reduziert. Diese Nebenreaktion kann aber durch eine direkte Reduktion der Vanadinsäure an der Einfallstelle der MaÙlösung nicht erklärt werden, denn arsenige Säure reagiert mit Vanadinsäure allein zu langsam; außerdem bewirkt bei einer regulären Titration von Chromsäure und Vanadinsäure nebeneinander in Gegenwart von Manganosalz (zur Vervollständigung der Chromsäurereduktion) selbst ein Überschuß von arseniger Säure keinen Minderverbrauch bei der unmittelbar folgenden Titration des Vanadins mit Ferrosulfat. Die obenerwähnte geringe Reduktion der Vanadinsäure muß also durch ein bei der Chromatreduktion gebildetes Zwischenprodukt erfolgen. Als solches käme Cr<sup>V</sup> in Frage. Cr<sup>V</sup> disproportioniert sich zu Cr<sup>III</sup> und Cr<sup>VI</sup>, demnach besteht entsprechend der Lutherischen Regel folgende Beziehung zwischen den Oxydations-Normalpotentialen:

$$\varepsilon(\text{Cr}^{\text{V}}/\text{Cr}^{\text{III}}) > \varepsilon(\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Cr}^{\text{III}}) > \varepsilon(\text{Cr}^{\text{VI}}/\text{Cr}^{\text{V}}).$$

Cr<sup>V</sup> wirkt demnach beim Übergang in Cr<sup>VI</sup> stärker reduzierend als Cr<sup>III</sup>, und da das Potential Cr<sup>VI</sup>/Cr<sup>III</sup> nicht viel größer ist als V<sup>V</sup>/V<sup>IV</sup> (vgl. Kurve 1, Abb. 2 unserer 1. Mitteilung), so ist es immerhin denkbar, daß Cr<sup>V</sup> selbst in geringer Konzentration die Vanadinsäure zum Teil reduzieren kann. Der große Potentialunterschied zwischen den Reduktionskurven von Cr<sup>VI</sup> und V<sup>V</sup>, wie er in Abb. 3 unserer 1. Mitteilung zum Ausdruck kommt, widerspricht nicht dieser Annahme, weil es sich dort bei der Chromatreduktion nicht um Gleichgewichtspotentiale, sondern um Potentiale handelt, die sich aus der Konkurrenz der potentialbestimmenden und nicht im Gleichgewicht befindlichen Reaktionen

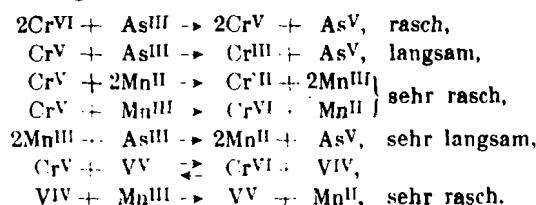


an der Elektrode ergeben.

Die Annahme der durch Cr<sup>V</sup> vermittelten induzierten Reduktion der Vanadinsäure läßt auch die Schutzwirkung des Mangans verstehen. Einerseits oxydieren höhere Oxydationsstufen des Mangans, wie sie aus Manganosalz und Cr<sup>V</sup> entstehen, das Vanadylsalz nachweislich rasch wieder zu Vanadinsäure, andererseits wird durch Mangan die Dismutation von Cr<sup>V</sup> beschleunigt und dadurch die Möglichkeit zur Reduktion von Vanadinsäure überhaupt verringert. In Abwesenheit von Chromsäure hemmt Manganosalz die sehr langsam verlaufende Reduktion von Vanadinsäure durch arsenige Säure nicht merklich.

Zusammenfassend lassen sich die bei Einwirkung von arseniger Säure auf eine Lösung von Chromsäure, Vanadinsäure und Spuren Manganosalz in 20%iger

Schwefelsäure ablaufenden Reaktionen durch folgendes Schema wiedergeben:



Die höheren Oxydationsstufen des Mangans sind durch  $\text{Mn}^{\text{III}}$  dargestellt; natürlich könnte auch vierwertiges Chrom die oben dem  $\text{Cr}^{\text{V}}$  zugeschriebene Rolle spielen.

#### Titration von Chrom und Vanadin in Gegenwart größerer Mengen Wolfram.

In 20%ig-schwefelsaurer Lösung kann bei Gegenwart von geringen Mengen Mangan Chromsäure mit arseniger Säure, und anschließend Vanadinsäure mit Ferrosulfat rasch und genau titriert werden. Nickel, Molybdän, Phosphorsäure und nicht zu große Mengen Salpetersäure sind ohne Einfluß<sup>a)</sup>. In Anwesenheit von Wolframsäure (die durch etwas Phosphorsäure in Lösung gehalten wird) erhält man zwar für das Chrom richtige, für das Vanadin aber zu niedrige Werte. Die Lösung nimmt dabei zum Schluß nicht den sonst beobachteten blauen Farnton an, sondern sie bleibt grünlich gefärbt. Wolframsäure verhindert also eine rasch verlaufende, vollständige Reduktion der Vanadinsäure durch Ferrosulfat, vielleicht deshalb, weil sich Wolfram-, Phosphor- und Vanadinsäure enthaltende Komplexe bilden. Wir haben versucht, durch Zusatz größerer Mengen Phosphorsäure die Vanadinsäure aus diesen Komplexen zu verdrängen, und tatsächlich gelingt es auf diese Weise, den störenden Einfluß der Wolframsäure zu beseitigen. Bis zu 50 mg Wolfram werden durch 10 ccm, bis 85 mg durch 30 ccm 84%iger Phosphorsäure (Dichte 1,74) unschädlich gemacht. Mehr als 50 ccm 84%iger Phosphorsäure dürfen nicht zugesetzt werden, da sonst die Qualität der Potentialsprünge ungünstig beeinflußt wird; 30 ccm Phosphorsäure genügen selbst für 20% Wolfram enthaltende Stähle. Durch den Zusatz von Phosphorsäure verschieben sich die beiden Endpunkte zu etwas höheren Potentialwerten.

Beispiele: Die Lösung enthielt in 100—500 ccm 20 vol.-%iger Schwefelsäure 0,06 mg  $\text{Mn}^{\text{II}}$ , 17,33 mg  $\text{Cr}^{\text{VI}}$ , 5,10 mg  $\text{VV}$ .

mg W	ccm $\text{H}_3\text{PO}_4$	ccm $\text{As}_2\text{O}_3$ für Cr ber.   gef.	ccm $\text{FeSO}_4$ für V ber.   gef.
70	10	9,93   9,94	Einstellung
85	20	9,93   9,95	zu langsam
17	9	9,93   9,93	3,97   3,98
35	10	9,93   9,94	3,97   3,98
70	20	9,93   9,94	3,97   3,99
90	35	9,93   9,92	3,97   3,98

#### Der Aufschluß des Materials und die Abtrennung von Eisen und Mangan.

Wie bereits in der 1. Mitteilung beschrieben wurde, stören erhebliche Mengen Mangan die Bestimmung von Chrom und Vanadin nach unserer Methode. Das im Stahl enthaltene Mangan muß deshalb vor der Titration entfernt werden. Da außerdem der Potentialsprung am Endpunkt der Vanadintitration um so besser ausgeprägt ist, je weniger Eisen die Lösung enthält, so erscheint es vorteilhaft, mit dem Mangan auch das Eisen abzutrennen.

<sup>a)</sup> Vgl. 1. Mitt.

Am einfachsten wird dies erreicht, wenn man die Probe nicht, wie meist üblich, in Säure löst, sondern durch Schmelzen mit Natriumperoxyd aufschließt, was sich in kurzer Zeit bewerkstelligen läßt. Die weitere Verarbeitung gestaltet sich dann wie folgt: Die Schmelze wird mit verdünnter Natronlauge aufgenommen und das in geringer Menge vorhandene Ferrat und Manganat durch Zusatz von etwas Wasserstoffperoxyd reduziert. Der Überschuß des Peroxyds läßt sich dank der katalytischen Wirkung des Mangandioxyds durch Kochen rasch entfernen. Die durch Filtration erhaltene Lösung enthält quantitativ Chrom, Vanadin und Molybdän in ihren höchsten Oxydationsstufen, während Eisen, Mangan, Kobalt und Nickel quantitativ auf dem Filter bleiben. Es hat sich als notwendig herausgestellt, zumal bei höheren Vanadingehalten, die Schmelze nicht mit Wasser, sondern mit verdünnter Lauge aufzunehmen und auch den Niederschlag damit auszuwaschen, weil sonst merkliche Mengen Vanadin, vielleicht in Form von Eisenvanadat, auf dem Filter bleiben.

Wir haben eingehend geprüft, ob Chromat, Vanadat oder Molybdat unter den vorstehend angegebenen Bedingungen etwa durch Adsorption im Niederschlag festgehalten werden. Zu diesem Zweck wurde in vielen Fällen, wo die Bedingungen für merkliche Adsorption möglichst günstig waren, also bei Gegenwart von größeren Mengen Chrom, Vanadin und Molybdän, der gewaschene Niederschlag nach folgenden zwei Methoden auf jene drei Metalle untersucht:

1. Der getrocknete Niederschlag wurde wie das Ausgangsmaterial nochmals aufgeschlossen und das in gleicher Weise erhaltene Filtrat geprüft.

2. Der Niederschlag wurde mit Wasserstoffperoxyd und verdünnter Schwefelsäure gelöst, das Ferrisalz mit Zink reduziert, nach den Angaben von C. M. Johnson<sup>b)</sup> etwa vorhandenes Chrom, Vanadin und Molybdän mit ganz geringen Mengen Eisen durch vorsichtigen Zusatz von Ammoniak ausgefällt und der geringe Niederschlag qualitativ untersucht.

In keinem Fall konnte so mit den empfindlichsten Reaktionen Chrom, Vanadin oder Molybdän im Niederschlag nachgewiesen werden. Dieser Umstand ist als besonderer Vorteil des Peroxydaufschlusses zu bewerten; das in großer Menge vorhandene Eisenoxyhydrat ist von körniger Beschaffenheit, setzt sich leicht ab und ist zur Adsorption wenig befähigt im Gegensatz zu dem gelartigen, adsorptionstüchtigen Ferrihydroxyd, wie es bei der Fällung von Eisensalzen mit Laugen entsteht. Die Abtrennung des Eisens mit Alkalien aus der Lösung von Stahl in Säuren müßte aus diesem Grunde durch mehrmalige Fällung vorgenommen werden, während sie hier mühelos zu bewerkstelligen ist.

Im Filtrat des wässrigen Auszuges der Schmelze kann nach Zusatz von Schwefelsäure und einer Spur Mangansalz die gleichzeitige Bestimmung von Chrom und Vanadin sofort vorgenommen werden.

#### Vorschrift zur gleichzeitigen Bestimmung von Chrom und Vanadin in Stählen.

Der Aufschluß geht um so leichter vonstatten, je geringer die Korngröße des Musters ist. Die Größe der Einwage (0,5—5 g) richtet sich nach dem Gehalt der Legierung und läßt sich aus der unten gegebenen Tabelle beurteilen.

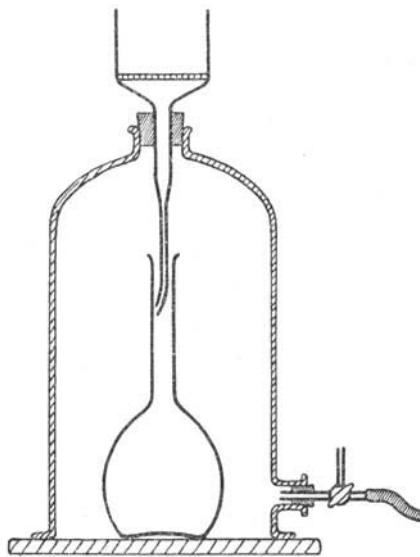
Am besten haben sich Eisentiegel für die Schmelze bewährt. Nickeltiegel gewähren keinen Vorteil und

<sup>b)</sup> C. M. Johnson, Chem. metallurg. Engin. 20, 523 [1919].

sind teurer. Gewöhnliche Porzellantiegel schmelzen zu rasch durch, die von Ledebur<sup>a)</sup> angegebenen dickwandigen Porzellantiegel springen sehr leicht. Wir benutzen niedrige Eisentiegel von 50 bis 100 ccm Fassungsraum.

Man verwendet pro Gramm Einwage 6—10 g Natriumperoxyd. Bei geringeren Korngrößen des Materials muß dem Peroxyd etwa die gleiche Menge wasserfreier Soda zugemischt werden, damit die Reaktion nicht zu heftig verläuft.

Das Material wird mit dem Peroxyd bzw. dem Peroxyd-Soda-Gemisch im Eisentiegel verrührt und zunächst langsam über kleiner Flamme erhitzt, bis alles geschnürgt ist. Man erhitzt dann den bedeckten Tiegel über voller Flamme, bis in der Schmelze keine größeren Teilchen mehr wahrzunehmen sind (etwa 10 Min.) und schwenkt dabei häufig um. Nach dem Erkalten (Abkühlen mit Wasser) wird im bedeckten Becherglas (500 ccm Inhalt) mit 100 ccm heißer 2n-Natronlauge über kleiner Flamme digeriert und der Tiegel unter Abspülen (sparsam mit Waschwasser!) herausgenommen, sobald sich die Schmelze vollständig abgelöst hat. Bei Einwagen über 3 g setzt sich unter Umständen ein kleiner Teil des Materials auf den Tiegelboden fest ab, bleibt dort unaufgeschlossen und wird durch das Abspülen nicht entfernt; man gibt in diesem Fall nochmals einige Messerspitzen Peroxyd in den erhitzen Tiegel, schmilzt einen Augenblick über der Flamme und wiederholt das Ablösen mit der schon verwendeten Flüssigkeit, um mit möglichst wenig Wasser auszukommen.



Die über dem Niederschlag stehende Lösung ist meist grün (von Manganat) oder rot (von Ferrat) gefärbt. Man versetzt unter Umrühren mit einigen ccm 3%igen Wasserstoffperoxyds, um Ferrat und Manganat zu reduzieren (die Lösung muß dann rein gelb sein), erhitzt hierauf 10 Minuten unter Umrühren zum Sieden, wobei das überschüssige Peroxyd zerstört wird, und filtriert schließlich durch eine Jenaer Nutsche mit Glasfilter in einen 500 ccm fassenden Meßkolben. Wir verwenden hierzu die in beistehender Abbildung gezeichnete Vorrichtung. Die Nutsche hat einen Durchmesser von etwa 9 cm und die kleinste erhältliche Porenweite (<7). Porzellanfilternutschen haben sich nicht bewährt, weil die Filtermasse Chromat oft ziemlich hartnäckig adsorbiert. Der Niederschlag wird mit warmer 2n-Natronlauge mehrmals ausgewaschen. Da die Filterfläche groß und

<sup>a)</sup> Ledeburs Leitf. f. Eisenhütten-Laboratorien, Braunschweig 1925, S. 52.

die Dicke der Niederschlagschicht gering ist, läßt sich die ganze Filtration bequem in zwei Minuten vollenden.

Nach dem Abkühlen des Meßkolbens in Wasser von Zimmertemperatur wird zur Marke aufgefüllt; je nach den Chrom- und Vanadinmengen und der Größe der Einwage pipettiert man 20—100 ccm der Lösung in das zur Titration dienende Becherglas (500 ccm Inhalt). Diese Arbeitsmethode ist deshalb von Vorteil, weil das Volumen der zu titrierenden Lösung in zulässigen Grenzen bleibt und außerdem an einer Probe mehrere Bestimmungen ausgeführt werden können.

Der abgemessene Teil des Filtrats wird vorsichtig ( $\text{CO}_2$ !) mit 100 ccm reinster verdünnter<sup>a)</sup> Schwefelsäure (aus 1 Vol. konzentrierter Schwefelsäure und 1 Vol. Wasser hergestellt und abgekühlt), ferner mit 2—3 ccm Manganosulfatlösung (120 mg  $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  im Liter) versetzt, wenn nötig noch mit Wasser auf etwa 200 ccm gebracht und schließlich zuerst mit arseniger Säure, dann mit Ferrosulfat potentiometrisch titriert. Wir verwandten bisher zur Chromtitration 0,1 n- $\text{As}_2\text{O}_3$  bis zu Gehalten von 3% Chrom und 0,02 n- $\text{As}_2\text{O}_3$  bei kleineren Chrommengen, für die Vanadinbestimmung 0,025 n- $\text{FeSO}_4$ .

Enthält die Probe Wolfram, so versetzt man die Lösung vor Zugabe der Schwefelsäure mit 30 ccm konzentrierter Phosphorsäure (Dichte 1,74). Diese Reihenfolge des Säurezusatzes ist von Wichtigkeit, weil sonst der beabsichtigte Effekt nicht erreicht wird.

Die Titrationen werden stets bei Zimmertemperatur ausgeführt; Eiskühlung ist auch im Fall kleiner Vanadinmengen nicht erforderlich, da das Eisen ja vorher entfernt wurde.

Der als Indikatorelektrode dienende Platindraht wird vor jeder Titration in heiße Chromschwefelsäure getaucht und mit Wasser abgespült.

Das Anfangsvolumen der zu titrierenden Lösung beträgt am besten etwa 200 ccm; die Bestimmung läßt sich jedoch auch in einem Volumen von 500 ccm ohne weiteres ausführen, nur erfolgt hier die Einstellung der Potentiale etwas langsamer. Die Beschränkung des Volumens auf 200 ccm ist außerdem aus folgenden Gründen geboten: Mit dem Volumen steigt die Menge der unvermeidlich auch mit reiner Schwefelsäure ein-

### Resultate.

#### 1. Ferrochrom und Chromstähle.

Nr.	Einwage g	titr.	ccm $\text{As}_2\text{O}_3$ 0,1 n   0,02 n	% Cr		% Ni	% W
				gef.	angeg.		
1	0,4828	1/10	18,09	65,3	65,2		
	0,5941	1/10	22,20	65,1	65,2		
2	1,7183	1/10	12,72	12,90	12,9		
	1,7153	1/10	12,69	12,89	12,9		
3	0,5770	1	13,68	4,13	4,15		
	0,5915	1	14,12	4,16	4,15		
4	1,7624	3/10	15,96	1,020	1,02		
	1,7737	3/10	16,17	1,027	1,02		
5	0,4936	1/10	27,11	18,56	18,5	8,10	
	0,3620	1/10	19,80	18,48	18,5	8,10	
6	2,6310	1/5	5,56	0,357	0,35	8,13	
	1,7150	2/5	7,27	0,358	0,35	8,13	

<sup>a)</sup> Konzentrierte Schwefelsäure darf nicht zugegeben werden, weil sonst infolge der starken Erwärmung etwas Chromsäure zerfällt. Das Volumen der zugesetzten Schwefelsäure 1:1 muß in jedem Fall die Hälfte des schließlich erreichten Volumens der Lösung sein, die zu titrierende Lösung also 25 Volumprozent konzentrierte Schwefelsäure enthalten.

geföhrten Verunreinigungen (Staub usw.), die eine geringe Menge Chromsäure reduzieren und dementsprechend etwas zu niedrige Werte für Chrom verursachen. Während wir mit reinster, frisch über Chromsäure destillierter Schwefelsäure stets theoretische Werte erhielten, gab z. B. eine reine konzentrierte Schwefelsäure des Handels pro 40 ccm (nötige Menge für eine Titration in 200 ccm) einen Minderverbrauch von 0,025 ccm 0,1 n-As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oder 0,12 ccm 0,02 n-As<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Man ermittelt am besten die entsprechende kleine Korrektur für einen größeren Vorrat an Schwefelsäure, indem man eine eingestellte Kalumbichromatlösung in der beschriebenen Weise titriert.

## 2. Ferrovanadin und Chrom-Vanadinstähle.

Nr.	Einwage g	titr. ccm 0,1 n- As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ccm 0,025n- FeSO <sub>4</sub>	% Cr gef. angeg.	% V gef. angeg.	% W
7	0,9037 0,9810	1/50 1/50	7,92 8,59		59,33 59,27	59,3 59,3
8	4,9523 5,0657	1/10 1/10	10,10 10,31	2,81 2,86	3,55 3,52–3,60 3,54 3,52–3,60	0,769 0,757 0,764 0,757
9	5,1111 5,1334	1/5 1/5	5,96 6,00	1,64 1,64	1,01 1,02–1,04 1,02 1,02–1,04	0,218 0,207 0,216 0,207
						0,218

In der dritten Spalte ist unter „titr.“ angegeben, welcher Bruchteil der Einwage zu einer Titration diente. Die gefundenen Werte sind verglichen mit den Resultaten, die bei den Proben Nr. 1–7 im Laboratorium der Friedrich Krupp A.-G.<sup>7)</sup>, Essen, bei Nr. 8 und 9

<sup>7)</sup> Herrn Dr. E. Schiffer, Vorstand d. Chem. Laboratoriums d. Fried. Krupp Aktiengesellschaft, Essen, sind wir zu großem Dank verpflichtet.

im Bureau of Standards, Washington, erhalten wurden.

Wie aus der Zusammenstellung ersichtlich ist, liefert unsere Methode genauere Resultate. Während z. B. beim Wolframstahl Nr. 8 die Streuung der angegebenen Vanadinvale 6% beträgt, ist sie bei unseren Analysen nur 0,66%.

Die absoluten Mengen Chrom und Vanadin, die zur Titration kommen, brauchen nicht sehr groß zu sein; so können z. B. 2 mg Chrom oder Vanadin unter den oben gegebenen Bedingungen in einem Volumen von 500 ccm noch leicht bestimmt werden.

Die gleichzeitige Bestimmung von Chrom und Vanadin in Stählen beliebiger Zusammensetzung kann nach unserem Verfahren insgesamt leicht in  $\frac{1}{4}$  Stunden ausgeführt werden; die Titration selbst nimmt etwa 10 Minuten in Anspruch. Bei Serienanalysen läßt sich die Zeitdauer noch entsprechend verkürzen.

Wir haben bisher die Potentialmessung durch Kompensation mit Hilfe eines einfachen Meßdrahts und eines empfindlichen Zeigergalvanometers als Nullinstrument ausgeführt<sup>8)</sup>. Die Titrationen lassen sich noch einfacher ausführen mit einer Einrichtung ohne Kompensation, bei der lediglich ein Spiegelgalvanometer mit objektiver Ablesung über einen Hochohmwiderrand an die Titrationskette angeschlossen wird; in einer späteren Mitteilung soll darüber berichtet werden.

[A. 57.]

<sup>8)</sup> Vgl. E. Zintl u. G. Rienäcker, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 161, 374 [1927].

## Zur Bestimmung kleinster Quecksilbermengen.

Von ALFRED STOCK und WILHELM ZIMMERMANN.

Chemisches Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.

(Eingeg. 25. April 1928.)

Die jetzt feststehende Tatsache<sup>1)</sup>), daß die menschliche Gesundheit von so winzigen Mengen Quecksilber geschädigt werden kann, wie man es noch vor kurzem nicht für möglich gehalten hätte, verleiht der zuverlässigen Bestimmung kleinster Quecksilbermengen, von der Größenordnung  $1/10\text{ 000}$  bis  $1/100\text{ 000}$  mg Hg ( $1/10$  bis  $1/100$  γ), erhöhte Bedeutung. Wir haben uns deshalb im Anschluß an unsere früheren Versuche<sup>2)</sup> damit noch einmal beschäftigt.

Das Quecksilber liegt bei der Analyse in der Regel als Quecksilber(II)-chlorid vor. Man erhält es bei der Untersuchung physiologischer Ausscheidungen (Speichel, Harn, Stuhl) nach deren Behandlung mit Chlor unmittelbar in dieser Form, bei der Luftanalyse als Metall, das mit Chlorwasser leicht in Chlorid verwandelt werden kann.

Einige neue Wege, die wir betrat, führten nicht zum Ziele. So wollte es bei der Abscheidung des Quecksilbers als Metall und Zentrifugieren in sehr enge Kapillaren hinein bis jetzt nicht gelingen, Mengen unter 1 γ Quecksilber zu einem Tropfen zu vereinigen. Ähnliche Versuche mit Quecksilber(II)-jodid blieben auch erfolglos. Die kolorimetrische Bestimmung des aus dem Jodid frei gemachten Jods als Jodstärke erwies sich als nur bis

etwa 1 γ Quecksilber brauchbar, also zu wenig empfindlich. Auf die gleiche Grenze stießen wir, als wir das Quecksilber mit Goldchlorid-Lösung in die äquivalente Menge Gold überführten, dieses in Chlorwasser lösten, wieder zu Metall reduzierten und dessen kolloide Lösung kolorimetrierten.

So kehrten wir zu der kolorimetrischen Bestimmung mit der Cazeneuve'schen Reaktion<sup>3)</sup> zurück, der Blauviolettfärbung, die Diphenyl-carbazid, CO(NH · NH · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>, noch mit äußerst verdünnten Quecksilbersalzlösungen gibt. Wir haben sie eingehend untersucht und vervollständigen hier die bisherigen Angaben. Die Reaktion ist von verschiedenen Einflüssen abhängig, deren Nichtbeachtung zu Fehlern führt.

Da es nicht das Carbazid selbst ist, das mit Quecksilber die blaue Verbindung<sup>4)</sup> liefert, sondern das aus jenem durch Oxydation, schon an der Luft, leicht entstehende Diphenyl-carbazon, CO(NH · NH · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) (N : N · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), verwendet man bei der Analyse besser von vornherein dieses. Es läßt sich aus dem käuflichen farblosen Diphenyl-carbazon nach G. Heller<sup>5)</sup> durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge, Fällen mit Schwefelsäure und Umkristallisieren aus Benzol in Form beständiger roter

<sup>1)</sup> M. P. Cazeneuve, Compt. rend. Acad. Sciences 130, 1478 u. 1561 [1900]; von P. Ménière (ebenda 146, 754 [1908]) zur kolorimetrischen Bestimmung von Quecksilber in der Luft benutzt.

<sup>2)</sup> Deren Wesen übrigens noch nicht sicher bekannt ist.

<sup>3)</sup> LIEBIGS Ann. 263, 274 [1891].

<sup>4)</sup> Vgl. P. Fleischmann „Zur Frage der Gefährlichkeit kleinster Quecksilbermengen“, Dtsch. med. Wochschr. 1928, Nr. 8.

<sup>5)</sup> I. A. Stock u. R. Heller, Ztschr. angew. Chem. 39, 466 [1926]; II. A. Stock und E. Pohlmann, ebenda 39, 791 [1926]. Im folgenden als I und II bezeichnet.