

Tabelle 2.

Stoffbilanzen der Schmelzen:	11	12	14	15
Kohlenstoffmenge im Regulus . . . . .	$\frac{0,1 \cdot 10,66}{100} = 0,0106$ g	0,0107	0,016	0,011
Phosphormenge im Regulus . . . . .	$\frac{0,75 \cdot 10,66}{100} = 0,0800$ g	0,0730	0,081	0,079
Zusammen . . . . .	0,0906 g	0,0837	0,100	0,090
Eisenmenge im Regulus . . . . .	10,6635 g	10,626	10,47	10,94
Fe in der Schlacke verblieben . . . . .	14,19 - 10,57 = 3,62 g	3,52	3,72	3,25
Abbrand an Sauerstoff . . . . .	1,3665 - 0,4500 = 0,9165 g	0,8631	0,9315	1,069
O <sub>2</sub> in der Schlacke verblieben . . . . .	2,09 - 0,92 = 1,17 g	1,2262	1,1585	1,021
Phosphormenge in der Schlacke . . . . .	$\frac{0,70 \cdot 4,82}{100} = 0,0337$ g	0,0307	0,0257	0,0254
An P ist gebunden O <sub>2</sub> . . . . .	$\frac{0,0337 \cdot 80}{62} = 0,0435$ g	0,0396	0,0335	0,0326
Sie bilden zusammen P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . . . . .	0,0337 + 0,0435 = 0,0772 g	0,0703	0,0595	0,058
Zur Bindung an Fe noch verfügbar O <sub>2</sub> . . . . .	1,17 - 0,04 = 1,13 g	1,19	1,13	0,9884
Demgegenüber erforderlich . . . . .	$\frac{3,62 \cdot 16}{55,85} = 1,04$ g	1,01	1,06	0,934
Summe Schlackenbestandteile . . . . .	4,737 g	4,60	4,84	4,241
Darin enthalten FeO gesamt . . . . .	3,62 + 1,04 = 4,66 g	4,53	4,78	4,18
Zur Bildung von (FeO) <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ist erforderlich FeO . . . . .	$\frac{2,16 \cdot 0,077}{142} = 0,117$ g	0,106	0,09	0,0865
Insgesamt vorhanden FeO . . . . .	4,66 g	4,530	4,78	4,184
Überschuß an FeO . . . . .	4,543 g	4,424	4,69	4,097
Unterschied FeO . . . . .	4,54 - 4,20 = 0,34 g	0,22	0,49	0,103
Berechnete Schlackenmenge . . . . .	4,824 g	4,78	4,84	4,24
Im Versuch ermittelte Schlackenmenge . . . . .	4,820 g	4,83	4,95	4,30
An (FeO) <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> vorhanden . . . . .	0,077 + 0,117 = 0,194 g	0,177	0,150	0,144
Entsprechend % der Schlackenmenge . . . . .	4,10 g	3,70	3,10	3,40

prozenten ausgedrückt. Nach C. Schwarz<sup>3)</sup> kann bei stark verdünnten Lösungen der prozentuale Gehalt dem Molenbruch verhältnismäßig gesetzt werden. Die so berechneten K-Werte sind in Tabelle 3 zu ersehen.

Der Durchschnitt aus diesen vier Werten ergibt ein  $K_p = 0,00172$ . Herty hat ebenfalls vier Werte veröffentlicht, nämlich 1,0100, 0,241, 0,461 und 0,595, woraus er den Durchschnitt  $K_p = 0,56$  ausrechnet. Dieser Wert weicht von dem eigenen stark ab. Aus den Einzelwerten Hertys sind die großen Schwankungen der Versuchsergebnisse zu erkennen, außerdem arbeitet er mit hohen Phosphorkonzentrationen, so daß der Gehalt der Schlacke

<sup>3)</sup> Stahl u. Eisen 50, 52 [1930].

Tabelle 3.

Schmelze Nr.	(FeO) <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> in der Schlacke %	FeO %	P-Gehalt im Eisen %	K <sub>p</sub>	Temp. der Schmelze °C
11	4,10	95,90	0,75	0,0020	1570
12	3,70	96,30	0,68	0,0021	1520
14	3,10	96,93	0,80	0,00118	1570
15	3,40	96,60	0,72	0,00162	1570

an Phosphat etwa 50% und der Phosphorgehalt des Metalles rund 4% beträgt. Aus diesen Merkmalen läßt sich eine Begründung für die schlechte Übereinstimmung wohl ableiten. [A. 98.]

## Analytische Untersuchungen

### Zur mikrometrischen Bestimmung kleinster Quecksilbermengen.

Von ALFRED STOCK, HERMANN LUX, FRIEDRICH CUCUEL und HERBERT KÖHLE,

Chemisches Institut der Technischen Hochschule Karlsruhe.

(Eingeg. 2. Dezember 1932.)

Die von uns kürzlich beschriebene<sup>1)</sup>, aus einem von Bodnár und Szép angegebenen Verfahren entwickelte „mikrometrische“ Bestimmung kleiner Quecksilbermengen (bis herunter zu 0,01  $\gamma$  Hg), bei der das Quecksilber elektrolytisch auf einem Kupferdraht abgeschieden, von diesem abdestilliert, zu einem Kügelchen vereinigt und mikrometrisch ausgemessen wird, hat sich im hiesigen Laboratorium und, wie wir erfuhren, auch anderwärts bewährt.

Die heutige Mitteilung<sup>2)</sup> behandelt die Vermeidung einiger Fehlerquellen, die besonders bei der Bestimmung aller kleinster Quecksilbermengen beachtet werden müssen.

<sup>1)</sup> Ztschr. angew. Chem. 44, 200 [1931], im folgenden als I bezeichnet.

<sup>2)</sup> Einzelheiten und weitere Versuchsdaten: Dissertationen F. Cucuel (Freiburg 1932) und H. Köhle (Karlsruhe 1933).

Bei der Analyse kann zu wenig Quecksilber gefunden werden:

1. Durch Verluste beim Austreiben des Chlors, das zum Aufschließen organischer Substanzen benutzt wurde.
2. Durch Verluste bei dem der Elektrolyse meist vorausgehenden Fällen des Quecksilbers als Sulfid, besonders aus salpetersaurer Lösung, wenn man gewisse Vorsichtsmaßnahmen außer acht läßt.
3. Durch unvollständige Aufschließung organischen Materials. Hierauf soll in einer späteren Veröffentlichung eingegangen werden.
4. Durch Vernachlässigung verschiedener schon in I beschriebener Maßnahmen während der Elektrolyse und des Destillierens. Eine schwammige oder zu dichte elek-

trolytische Abscheidung des neben Quecksilber in der Lösung vorhandenen Kupfers (I, 202) und Oxydation des abdestillierenden Quecksilbers (I, 204) sind zu vermeiden. Geht die Quecksilbermenge auf etwa 0,5  $\gamma$  hinunter, so ist beim Destillieren Tiefkühlung anzuwenden (I, 204), damit die sonst auftretenden Verluste von 0,02 bis 0,05  $\gamma$  Quecksilber verhütet werden.

Zuviel Quecksilber kann die Analyse ergeben infolge des Quecksilbergehaltes in den meisten Reagenzien und in der Luft der Arbeitsräume. Hierüber wurde einiges schon früher gesagt (I, 205).

#### Quecksilberverluste beim Austreiben des Chlors.

Ein besonderer Vorteil des neuen Analyseverfahrens ist, daß kleinere Chlormengen, wie sie beim Lösen der Sulfidniederschläge mit Chlor auftreten, die Elektrolyse nicht stören, so daß sie nicht entfernt zu werden brauchen. Es genügt, das nach Lösen des Sulfides im Fällungsgefäß bleibende Chlorgas abzugießen oder mit der Wasserstrahl-Luftpumpe abzusaugen. Dagegen müssen die großen Chlormengen, die beim Aufschließen organischen Materials angewendet wurden oder bei Benutzung von Kaliumchlorat und Salzsäure als Aufschlußmittel entstanden, größtenteils beseitigt werden; sonst fällt beim folgenden Einleiten von Schwefelwasserstoff so viel Schwefel mit dem Sulfid aus, daß der Niederschlag mit Chlor nicht mehr vollständig zu lösen ist. Man erzielt eine genügende Entfernung des Chlors ohne Quecksilberverluste, wenn man die Lösung mehrere Stunden in einem mit einem Uhrglas lose verschlossenen Becherglas oder dgl. auf dem Wasserbad erwärmt (nicht kochen!). Durchleiten von Kohlensäure zu diesem Zweck ist zu vermeiden; es führt schon bei Zimmertemperatur zur Verflüchtigung von Quecksilber. Als wir durch Lösungen von je 50  $\gamma$  Quecksilber (als Chlorid) in 15 cm<sup>3</sup> Wasser einen Kohlendioxidstrom von etwa zwei Blasen je Sekunde leiteten, fanden wir in den Lösungen

nach 2stündiger CO<sub>2</sub>-Behandlung 46  $\gamma$  Quecksilber,  
nach 8stündiger CO<sub>2</sub>-Behandlung 45  $\gamma$  Quecksilber,  
nach 24stündiger CO<sub>2</sub>-Behandlung 34  $\gamma$  Quecksilber,  
nach 30stündiger CO<sub>2</sub>-Behandlung 24  $\gamma$  Quecksilber.

Bemerkenswerterweise ließen sich nach längerem Durchleiten von Chlor durch Quecksilber II-chlorid-Lösungen keine Verluste feststellen.

#### Die Fällung des Quecksilbersulfides.

Nach der Aufschließung von organischem Untersuchungsmaterial versetzt man gemäß der früher gegebenen Vorschrift (I, 204) die quecksilberhaltige Lösung mit etwas Kupfersulfat (entsprechend 20 mg Kupfer) und fällt mit Schwefelwasserstoff das Gemisch von Quecksilber- und Kupfersulfid aus, das dann abfiltriert und mit Hilfe von Chlor wieder in Lösung gebracht wird. Die dabei erhaltene Lösung von kleinem Volum gelangt zur Elektrolyse.

Im allgemeinen werden die Sulfide in salzsaurer Lösung gefällt. Man leitet in die Lösung, die je 100 cm<sup>3</sup> etwa 10 cm<sup>3</sup> konzentrierte Salzsäure enthalten soll, Schwefelwasserstoff ein, zunächst einige Minuten in der Kälte, dann unter Erwärmen auf dem Wasserbad bis zum Absitzen des Niederschlages und auch noch während des

Erkaltens. Nachdem das Gefäß verschlossen über Nacht gestanden hat, dekantiert man durch ein dichtes Filter, gibt dieses zu der Hauptmenge des Sulfides zurück, übergießt Niederschlag und Filter mit 20 cm<sup>3</sup> Wasser, füllt das Gefäß mit Chlorgas und läßt es verschlossen unter öfterem Umschütteln stehen, bis alles dunkle Sulfid gelöst ist. Dann wird das Chlorgas abgegossen, die blaue Lösung von Schwefel, Filterfasern und etwa noch vorhandener organischer Substanz abfiltriert und nach Ansäuern mit Salzsäure wie vorher mit Schwefelwasserstoff behandelt. Diesmal sammelt man den Niederschlag in einem kleinen (6-cm-) Filter, das man dann wieder in das Fällungsgefäß zurückbringt. Das Sulfid wird in 5 bis 10 cm<sup>3</sup> Wasser aufgeschlämmt und wie früher mit Chlor gelöst. Nachdem die Lösung durch ein ganz kleines Filter in ein 20-cm<sup>3</sup>-Becherglas filtriert ist, kann sie der Elektrolyse unterworfen werden.

Die folgenden Analysen wurden mit je 500 cm<sup>3</sup> Quecksilber II-chlorid-Lösung unter Zusatz von Kupfersulfat nach vorstehender Vorschrift ausgeführt:

$\gamma$ Hg angewendet	100	50	20,0	10,0	1,0	0,2
$\gamma$ Hg gefunden	97; 98	49; 50;	20,0; 20,1;	10,1; 9,8;	0,98; 1,02	0,18; 0,17
		50	19,6	9,7		

Enthalten die mit Schwefelwasserstoff zu behandelnden Lösungen von vornherein viel Chlor, so verursacht, wie erwähnt, der sich massenhaft abscheidende Schwefel Schwierigkeiten; die Hauptmenge des Chlors ist also zu entfernen. Andererseits muß beim Chlorieren des Sulfidniederschlages für einen genügenden Chlorüberschuß gesorgt werden. Gelegentlich hatten wir die Kolben, in denen das Sulfidgemisch chloriert worden war, über Nacht stehen lassen und den Inhalt am nächsten Tag weiterverarbeitet, ohne ihn nochmals mit Chlor zu behandeln. Die Folge war, daß wir nur einige Prozente des angewendeten Quecksilbers fanden; der Rest war von dem ausgeschiedenen Schwefel aufgenommen und zurückgehalten worden.

Bei der Fällung der Sulfide in salpetersaurer Lösung, wie man sie z. B. vornehmen muß, wenn organisches Material mit dem sehr wirksamen Salpetersäure-Wasserstoffperoxyd-Gemisch (nach Mancini) aufgeschlossen worden ist, stießen wir anfangs auf Schwierigkeiten, indem sehr erhebliche Quecksilberverluste, bis zu 25% bei Mengen von 20  $\gamma$  Hg, auftraten. Eine eingehende quantitative Untersuchung ergab zwei Ursachen: Bei Gegenwart von Salpetersäure fällt das Sulfid in besonders feiner Verteilung aus, so daß ein Teil durch Papierfilter nicht zurückgehalten wird; außerdem oxydiert es sich mit großer Schnelligkeit, sobald kein Schwefelwasserstoff-Überschuß mehr vorhanden ist. Abhilfe ergab sich durch folgende Arbeitsweise:

Man läßt den wie sonst gefällten Sulfidniederschlag über Nacht unter Schwefelwasserstoffdruck<sup>3)</sup> stehen, damit er möglichst dicht wird. Die Flüssigkeit ohne den Niederschlag wird schnell durch einen Porzellanfiltertiegel<sup>4)</sup> gesaugt. Weil sich das hierbei mitgehende, festgesaugte Sulfid in Chlorwasser nur schwer löst, nimmt man die Chlorierung zweckmäßigerweise mit gasförmigem Chlor vor. Der Tiegel wird in einen Glasvorstoß ein-

<sup>3)</sup> Vgl. *Riesefeld*, „Anorganisch-Chemisches Praktikum“, 11. Auflage 1932, S. 133.

<sup>4)</sup> A 1 der Staatlichen Porzellan-Manufaktur Berlin.

gesetzt<sup>5)</sup>, der mittels eines Gummistopfens im oberen Tubus eines zweitungigen Exsikkators sitzt und in einem 100-cm<sup>3</sup>-Erlenmeyerkolben endet. Man leitet unter Saugen langsam Chlor in den Tiegel und durch das feucht gehaltene Sulfid, das dabei in wenigen Minuten in Chlorid übergeht. Die Hauptmenge des Sulfides hat man wie sonst im Fällungsgefäß chloriert; man filtriert nun die Lösung durch denselben Filtertiegel hindurch, in dem nur etwas Schwefel zurückbleibt. Nach Nachwaschen mit wenig Wasser wird das Filtrat mit Salzsäure angesäuert, mit Schwefelwasserstoff behandelt usw.

Beleganalysen: Angewendet Lösungen von je 50  $\gamma$  Hg (als HgCl<sub>2</sub>) in 500 cm<sup>3</sup> Wasser und 20 cm<sup>3</sup> (I) oder 50 cm<sup>3</sup> (II) konzentrierter Salpetersäure; gefunden I. 49,4  $\gamma$ , 48,4  $\gamma$ , 49,0  $\gamma$ , 48,9  $\gamma$ ; II. 48,6  $\gamma$ , 49,1  $\gamma$  Hg.

#### Vorsichtsmaßregeln beim Destillieren der allerkleinsten Quecksilbermengen.

Hat man äußerst kleine Mengen Quecksilber bei Anwesenheit von Kupfer elektrolytisch abgeschieden, so sind einige Vorsichtsmaßregeln zu beachten, damit sich beim Abdestillieren die Capillare, die mit festem Kohlendioxyd oder mit flüssiger Luft gekühlt werden muß, nicht mit Eis verstopft. Der Kathodendraht ist statt eine Stunde mehrere Stunden im Exsikkator zu trocknen. Weiter muß verhütet werden, daß die hygroskopische Ätznatronhaut, mit der das Destillationsröhrchen innen überzogen ist, beim Erhitzen Feuchtigkeit abgibt. Zu diesem Zweck wird das Rohr etwas anders vorbereitet als gewöhnlich (vgl. I, 203 und Abb. 2). Nach dem Ausspülen, Vortrocknen und Erhitzen zieht man zunächst die Capillare aus und benetzt das Röhrchen bis zur Capillare mit Natronlauge. Dann trocknet und erhitzt man den mit Natriumhydroxyd überzogenen linken Teil und schiebt nach dem Erkalten den quecksilberhaltigen Kupferdraht ein, indem man während dieser Verrichtungen von rechts einen trockenen Luftstrom durch das Rohr leitet. Darauf wird das Rohr links vom Draht durch Abschmelzen geschlossen und nun erst nach Abnehmen des Gummischlauches, durch den die trockene Luft einströmte, auf der rechten Seite umgebogen.

#### Die Aufnahme von Quecksilber aus den Reagenzien und der Luft.

Um einen Anhalt dafür zu geben, wieviel Quecksilber ungefähr aus Reagenzien in das Analysenmaterial gelangen kann, führen wir einige Analyseergebnisse an. Natürlich kann der Quecksilbergehalt bei den einzelnen Präparaten von Lieferung zu Lieferung beträchtlich schwanken. Ein praktisch anwendbares Mittel, die vorhandenen Spuren Quecksilber aus größeren Mengen Säure zu entfernen, haben wir noch nicht finden können. Die angegebenen Quecksilbermengen beziehen sich auf 100 g bei den festen Stoffen, auf 100 cm<sup>3</sup> bei den Flüssigkeiten.

Salzsäure: „roh“ 40 bis 220  $\gamma$ , „gewöhnlich“ oder „purissimum“ 1 bis 2  $\gamma$ , „zur Analyse“ 0,3 bis 0,6  $\gamma$ , „für forensische Zwecke“ (*Schering-Kahlbaum*) 0,02 bis 0,03  $\gamma$ .

Schwefelsäure: „roh“ 180  $\gamma$ , „purissimum“ 9 bis 12  $\gamma$ , „zur Analyse“ 0,1  $\gamma$ .

<sup>5)</sup> Am besten mit einem Schliff. Bei Verwendung einer Gummidichtung ist darauf zu achten, daß diese nicht mit Chlorlösung in Berührung kommt, weil Gummi oft Zinnober enthält und an Chlor Quecksilber abgibt.

Salpetersäure: „gewöhnlich“ 4 bis 8  $\gamma$ , „zur Analyse“ 0,6 bis 2  $\gamma$ .

Phosphorsäure: „purissimum“ enthielt keine nachweisbare Quecksilbermenge.

Wasserstoffperoxyd: „Perhydrol“ 0,1  $\gamma$ .

Natriumhydroxyd (fest): „purum“ 0,7  $\gamma$ .

Harnstoff (bei der Analyse zur Beseitigung von salpetriger Säure verwendet): „technisch“ und D.Ap.V.“ 4 bis 7  $\gamma$ , „Urea Kahlbaum“ 1,8  $\gamma$ .

Daß auch die Filter meist Quecksilber enthalten, wurde schon früher erwähnt (I, 206). Mit Chlorwasser läßt es sich entfernen.

Auch daß sich in dem einer Bombe entnommenen Chlor Quecksilber (als HgCl<sub>2</sub>) finden kann, teilten wir bereits mit. Es entstammt hauptsächlich den zinnoberhaltigen Gummischläuchen. 50 l Chlor nahmen beim Durchleiten durch einen 1 m langen Gummischlauch 13  $\gamma$  Hg mit. Selbst wenn die verbindenden Glasrohre unmittelbar an das Metallventil und aneinander stießen, enthielten 50 l Chlor bei Gummidichtung  $\frac{1}{2}$  bis 2  $\gamma$  Hg, bei Dichtung mit Picein dagegen nur 0,01 bis 0,04  $\gamma$ . Wo es sich um quantitative Bestimmung kleinster Quecksilbermengen handelt, empfiehlt es sich, das bei der Analyse benutzte Chlor erst zu verflüssigen und langsam wieder zu verdampfen. Dadurch sank ein ursprünglich höherer Quecksilbergehalt auf etwa 0,1  $\gamma$ /50 l.

Quecksilberfrei ist der aus Schwefeleisen und Salzsäure entwickelte Schwefelwasserstoff. Auch im destillierten und Leitungswasser war kein Quecksilber nachzuweisen; desgleichen nicht in dem von uns benutzten Kupfersulfat („zur Analyse“).

Bei neuen Lieferungen von Analysenreagenzien muß man immer den Quecksilbergehalt feststellen. Ist bei einer Analyse eine sehr kleine Quecksilbermenge, von der Größenordnung 1  $\gamma$  oder darunter, zu erwarten, so sollte stets eine genau ebenso durchgeführte Blindanalyse gemacht werden.

Schon früher (I, 206) wiesen wir darauf hin, daß sich in der Luft aller Laboratoriumsräume mehr oder weniger Quecksilber (hier im Institut zwischen 0,2 bis 200  $\gamma$  im Kubikmeter) findet und daß es von unbedeckt stehenden, besonders von chlorhaltigen Flüssigkeiten verhältnismäßig schnell aufgenommen wird. Bei Analysen, die äußerste Genauigkeit verlangen, muß daher Filtrieren usw. im Freien, z. B. auf dem Dach (doch nicht neben den Köpfen der Abzugschächte!) vorgenommen werden.

Zu beachten ist auch, daß ein Kupferdraht, auf dem wenig Quecksilber elektrolytisch niedergeschlagen ist, Quecksilber aufnimmt, wenn er in dem kleinen Exsikkator längere Zeit neben Drähten liegt, auf denen sich mehr Quecksilber befindet. Beispielsweise enthielt ein Draht mit ursprünglich 0,01  $\gamma$  Hg nach sechsstündigem Liegen neben einem Draht mit 100  $\gamma$  Hg 1,35  $\gamma$  Hg.

Zum Schluß sei noch eine Beobachtung mitgeteilt, die für Kontrollanalysen mit sehr verdünnten Quecksilber II-chlorid-Lösungen wichtig ist. Wir bemerkten wiederholt, daß der Titer derartiger Lösungen bei längerem Stehen sank. Die Erklärung gab folgender Versuch: In einer Lösung (50 cm<sup>3</sup>), die der Einwaage und einer sofort ausgeführten Analyse zufolge ursprünglich 0,1  $\gamma$  Hg/cm<sup>3</sup> enthielt, wurden nur noch 0,06  $\gamma$  Hg/cm<sup>3</sup> gefunden, nachdem sie acht Wochen im Meßkolben aufgehoben worden war. Der Kolben wurde entleert, dreimal mit je 20 cm<sup>3</sup> Wasser ausgespült (im dritten Spülwasser: 0,01  $\gamma$  Hg), mit Chlorgas gefüllt, einige Stunden stehengelassen

und mit 10 cm<sup>3</sup> Wasser ausgespült. In diesem fanden wir 0,6 γ Hg, d. h. etwa 30% des verschwundenen Quecksilbers. Ein großer Teil des Quecksilbers war also beim Stehen der Lösung in irgendeiner Form an das Glas gegangen. So verdünnte Lösungen müssen erst kurz vor der Benutzung hergestellt werden.

Daß sich bei Einhaltung aller Vorsichtsmaßregeln mit dem mikrometrischen Verfahren auch bei äußerst kleinen Quecksilbermengen gute Ergebnisse erzielen lassen, zeigen die folgenden, mit Kupfersulfatzusatz ausgeführten Analysen (verwendet je Analyse 2 cm<sup>3</sup> konzentrierte Salzsäure „für forensische Zwecke“):

γ Hg angewendet	0,10	0,05	0,05	0,02	0,02	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
Durchmesser der Hg-Kügelchen in μ	24,3	18,5	19,0	14,6	14,4	11,0	12,3	8,6	7,8	12,0	8,6	7,8	12,0	8,6
γ Hg gefunden	0,10	0,046	0,050	0,022	0,021	0,0095	0,013	0,0083	0,012	0,0083	0,012	0,0083	0,012	0,0083

### Zusammenfassung.

Einige Fehlermöglichkeiten bei der quantitativen Bestimmung kleinster Quecksilbermengen nach dem kürzlich beschriebenen mikrometrischen Verfahren und Maßnahmen für ihre Vermeidung werden beschrieben. Fast alle bei der Analyse benötigten Reagenzien enthalten kleine Mengen Quecksilber, was durch eine größere Zahl von Analysen belegt wird. Der Titer äußerst verdünnter Quecksilberchlorid-Standardlösungen sinkt beim Aufbewahren. Bei Beachtung der angegebenen Vorsichtsmaßregeln lassen sich Quecksilbermengen bis herunter zu 0,01 γ mit befriedigender Genauigkeit quantitativ bestimmen.

Diese Arbeit wurde von der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft unterstützt. [A. 106.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Korrosionstagung 1932

des Vereins deutscher Ingenieure, des Vereins deutscher Eisenhüttenleute, der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde und des Vereins deutscher Chemiker.

Berlin, 17. Oktober.

Vorsitzender: Dr. Lindemeyer.

Dr. G. Schikorr, Berlin-Dahlem: „Über die Bedeutung der chemischen Reaktionen bei der Korrosion der Metalle“.

Die Hauptreaktionen bei der Korrosion der Metalle sind Oxydationsreduktionsvorgänge. Wegen der Leitfähigkeit der Metalle kann, wenn auch die Lösung eine genügende Leitfähigkeit besitzt, der Oxydationsvorgang an einer erheblich andern Stelle vonstatten gehen als der Reduktionsvorgang, wodurch in der Lösung Verschiedenheiten entstehen können, die den weiteren Verlauf der Korrosion stark beeinflussen. Ein Korrosionselement kann sich immer nur dann bilden, wenn die Möglichkeit zu einer chemischen Reaktion vorliegt.

Aus der Stellung eines Metalles in der Spannungsreihe läßt sich die Möglichkeit der Korrosion des betreffenden Metalles unter bekannten Umständen voraussagen, die Geschwindigkeit der Korrosion hingegen nur selten berechnen. Praktisch festgestellt wird im allgemeinen die Korrosionsgeschwindigkeit.

Vergleichende Korrosionsversuche mit Mg, Al, Zn, Fe, Cd, Ni, Pb, Sn, Cu in destilliertem Wasser und verdünnten Lösungen von Natriumchlorid, Natronlauge und Salzsäure zeigen daher erwartungsgemäß keinen einfachen Zusammenhang zwischen Korrosionsgeschwindigkeit und Normalpotential des betreffenden Metalls.

Bei der Korrosionsgeschwindigkeit können drei Arten von Einzelvorgängen die langsamsten und damit die geschwindigkeitsbestimmenden Vorgänge der Gesamtreaktion werden: 1. eine langsam verlaufende chemische Reaktion, 2. langsame Zuführung des Oxydationsmittels zum Metall, 3. langsame Abführung der oxydierten Metallatome.

Eine langsam verlaufende Reaktion ( $H + H = H_2$ ) ist wahrscheinlich maßgebend für die Auflösung der Metalle von Zink bis Zinn in Säuren unter Wasserstoffentwicklung. Hier tritt fast immer das Normalpotential des Metalls deutlich hervor. — Der wichtigste Fall, bei dem die Zuführung des Oxydationsmittels zum Metall die Korrosionsgeschwindigkeit bestimmt, ist das Rosten des Eisens in ruhender nicht passivierender Lösung. Der dritte Fall tritt dann ein, wenn sich ein unlösliches, dem Metall eng anhaftendes Korrosionsprodukt bildet. Hierbei können sowohl Zufuhr des Oxydationsmittels als auch die chemischen Reaktionen selbst rasch verlaufen, maßgebend für die Korrosionsgeschwindigkeit wird vor allem die Abführungsgeschwindigkeit der entstehenden Metallionen.

Die bei der Korrosion entstehenden Stoffe können sowohl hemmend als auch beschleunigend wirken. Hemmend wirken besonders Hydroxyde, wenn sie sich unmittelbar auf dem

<sup>1)</sup> Der Vortrag wurde wegen der anwesenden Nicht-Chemiker in elementarer Form gehalten.

Metall bilden, z. B. bei der Unterwasserkorrosion von Mg, Al, Zn, Cd, Ni, Sn. Keine schützenden Hydroxydhäute entstehen auf Blei und auf Eisen, wenn sie unter sauerstoffhaltigem Wasser korrodieren. In beiden Fällen kann man die Korrosion hemmen oder ganz verhindern, wenn man die Unlöslichkeit der Korrosionsprodukte durch gewisse Zusätze zum Wasser begünstigt. Dagegen kann durch die Gegenwart einfacher neutraler Elektrolyte die Ausbildung einer schützenden Hydroxydhaut stark beeinträchtigt werden. Diese Wirkung beruht, wie vor allem aus den Arbeiten von Evans hervorgeht, auf der elektrochemischen örtlichen Trennung der Oxydationsreaktion von der Reduktionsreaktion. Bei der Korrosion des Zinks unter Wasser z. B. kann statt des unmittelbar auf dem Metall entstehenden und daher schützenden  $Zn(OH)_2$  bei Gegenwart von Natriumchlorid an gewissen Stellen  $ZnCl_2$ , an andern NaOH entstehen, die erst in der Lösung miteinander reagieren, wodurch die Bildung einer schützenden Haut verhindert wird. Dementsprechend beschleunigt NaCl auch nur die Unterwasserkorrosion derjenigen Metalle, die unter Wasser eine Schutzhaut bilden, während z. B. Eisen in ruhender NaCl-Lösung gerade so schnell rostet wie unter destilliertem Wasser. Erst in NaOH-Lösung oder in rasch fließendem Wasser, worin sich auch auf dem Eisen eine Schutzhaut bildet, wirkt NaCl auch auf das Rosten beschleunigend.

In andern Fällen können entstehende Korrosionsprodukte selbst auf die Korrosion beschleunigend wirken, so z. B. bei der Auflösung von Kupfer in lufthaltiger Salzsäure, wobei das entstehende Kupferchlorid als Sauerstoffüberträger wirken kann. Bei der Korrosion von Al in NaCl-Lösung können  $AlCl_3$  und NaOH entstehen, die beide Aluminium unter Wasserstoffentwicklung angreifen, wodurch unter gewissen Umständen die Korrosion des Al sehr verstärkt wird. Die Korrosionsforschung hat wertvolle Theorien hervorgebracht. Bei ihrer Anwendung auf praktische Verhältnisse ist es immer notwendig, sich über die chemischen Reaktionen klar zu werden. —

**Diskussion:** Dr. Liebreich unterstützt die Ausführungen des Vortr., wendet sich jedoch gegen die scharfe Trennung zwischen dem Verhalten in sauren und neutralen Lösungen. So ist z. B. der Angriff von Zink in Salzsäure und in Schwefelsäure auch sehr verschieden; in der Grenzschicht Metall-Lösung können sich Schichten ausbilden, die sich korrosionsbestimmend auswirken. —

Dr. E. K. O. Schmidt, Berlin-Adlershof: „Der Einfluß des Untergrundes auf das Verhalten der Anstriche.“

Der Einfluß der chemischen Zusammensetzung und der physikalischen Beschaffenheit des Anstrichuntergrundes auf das Haften und auf das Verhalten der Anstriche wird an Beispielen — aus dem Holz-, Leichtmetall- und Eisenschutzgebiet — erläutert. Die günstige Wirkung selbst sehr geringer Verbesserungen der Beständigkeit des Untergrundes durch Legierungszusätze oder chemisch indifferente Schutzschichten auf das Verhalten der Anstriche wird durch Versuchsergebnisse an Leichtmetallen und an Eisen belegt. —

Prof. Dr. Salmang, Aachen: „Email als Korrosionsschutz.“

Der Schutz der Metallfläche hängt von der Erzeugung einer gleichmäßig zusammenhängenden Emailsicht ab. Prüfung auf