

strichen verschwinden muß, so scheint die Prüfung der Porosität bei EL-Firnis-Farben keine Qualitätsbeurteilung zu gestatten.

Die analytische Prüfung des EL-Firnis kann nicht in der gleichen Weise wie die von Leinölfirnis durchgeführt werden, da wir es nicht mit einem einheitlichen Produkt zu tun haben. Ein Entwurf für RAL-Bestimmungen er-

hält dabei Werte von etwa 2,9% Phthalsäure. Interessant war die Prüfung, wieweit ein Wassergehalt der äthylalkoholischen Kalilauge auf die Ausbeute an Phthalsäure bestimmt ist. Abb. 2 zeigt, daß schon ein Gesamt-wassergehalt des Verseifungsgemisches von 8,5% einen 100%igen Analysenfehler, daß 1,9% Wassergehalt dagegen nur einen 1,1%igen Analysenfehler ergeben.

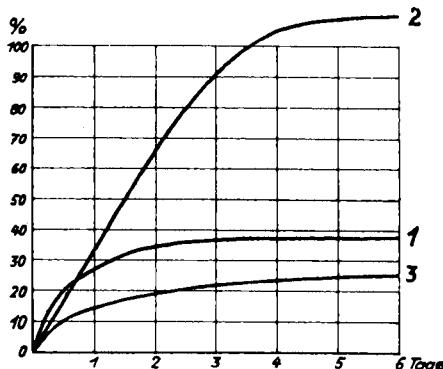


Abb. 1. Prozent Wasserquellung von Filmen.  
1 EL-Firnis. 2 Resinat-Firnis. 3 Leinöl-Standöl.

streckt sich auf Flüchtiges, auf Aschegehalt, Säurezahl, Farbzahl, Viscosität, Flammpunkt, Trockenzeit, Phthal-säuregehalt, Unverseifbares und Gehalt an Fett- und Harzsäuren.

Die Bestandteile<sup>3)</sup> des EL-Firnis sind

Fettsäure.....	33%
Phthalsäure einschl. Glycerin.....	4%
Harzester .....	12%
Lösungsmittel .....	50%
Organische Metallverbindungen .....	1%

Die Bestimmung der Phthalsäure kann nach der Methode von Kappelmeier durchgeführt werden. Man

<sup>3)</sup> Zurzeit wird noch geprüft, ob eine Einschränkung des Lösungsmittelgehaltes zugunsten einer etwas höheren Viscosität geboten erscheint.

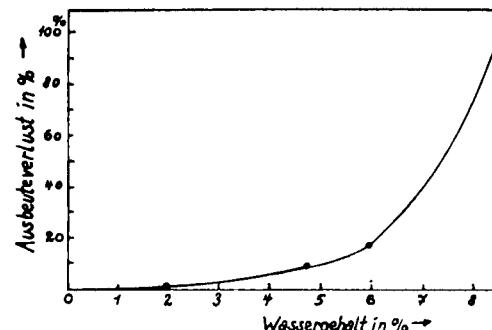


Abb. 2. Phthalsäurebestimmung.  
Einfluß des Wassergehaltes der Verseifungslösung auf die Ausbeute.

Die Verseifungszahl gibt bei EL-Firnis keinen verwendbaren Einblick, da dabei über den Gehalt an Harzester nichts ausgesagt wird. Ebenso ist die Jodzahl in der bisherigen Form unbrauchbar, da sie bei Harzen unsichere Werte ergibt und vom Gehalt an Lösungsmitteln stark beeinflußt wird. Wichtig wäre vielleicht die Prüfung auf Hexabromid im EL-Firnis, da auf diese Weise die Abwesenheit von unverkochtem Leinöl geprüft werden kann.

Der Einheits-Lack-Firnis, aus einer gewissen Zwangslage heraus geschaffen, ist kein Ersatzprodukt im Sinne der im Krieg erschienenen Anstrichmittel. Er stellt vielmehr einen neuen hochwertigen Anstrichstoff dar, der sich vielleicht in Malerkreisen noch so großer Beliebtheit erfreuen wird, daß er auch in Zeiten des Überflusses an Leinöl nicht mehr vom Markte verschwinden wird. [A. 147.]

## Analytisch-technische Untersuchungen

### Beitrag zur photometrischen Bestimmung des Titans und Vanadins in Stahl und Eisen

Von Reg.-Bergrat H. PINSL

Amberg

Mitteilung aus dem Laboratorium  
der Luitpoldhütte

Eingeg. 7. November 1936

Die charakteristische Färbung von Titan- und Vanadin-salzlösungen bei Zusatz von Wasserstoffsuperoxyd wird schon seit Jahrzehnten zum qualitativen und quantitativen Nachweis der Elemente Titan und Vanadin herangezogen und auch bei der Untersuchung von Eisen und Stahl sowie von Eisenerzen verwendet<sup>1)</sup>. Daneben werden auch vielfach organische Substanzen, wie Phenol, Thymol, Strychnin u. a. als Reagens vorgeschlagen, die noch empfindlicher als Wasserstoffsuperoxyd ansprechen sollen. Die vorliegende Arbeit bezweckt, dem Superoxydverfahren eine Form zu geben, die nicht bloß eine sehr schnelle, sondern auch sehr

genaue Ausführung der Titan- und Vanadinbestimmung in Eisen und Stahl, und zwar sowohl getrennt als auch nebeneinander, ermöglicht.

#### I. Bestimmung des Titans.

Nach R. Schwarz und E. Sexauer<sup>2)</sup> entsteht bei Zugabe von  $H_2O_2$  zur schwefelsauren Titanlösung das gelbgefärbte Komplexanion der Peroxo-disulfatotitansäure  $[TiO_2(SO_4)_2]$ . In diesem Komplex ist, worauf H. Ginsberg<sup>3)</sup> hinweist, das Säure-Ion auswechselbar, ohne den Farbtypus zu verändern; die Farbintensität ist bei starken Säuren am kräftigsten,

<sup>1)</sup> Schöne, Z. analyt. Chem. [1870] u. Weller, Ber. dtsch. chem. Ges. 15 [1882].

<sup>2)</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. 60, 500 [1927].

<sup>3)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 211, 401 [1933].

bei schwächeren Säuren weniger stark, in schwefelsaurer Lösung soll sie am beständigsten sein.

Eine Beschleunigung des Verfahrens bietet das Lösen der Eisenproben in Salpetersäure, besonders bei dicken Probespänen. Eine weitere Vereinfachung und Genauigkeitssteigerung ist dadurch möglich, daß man auf das Arbeiten mit sog. Standardlösungen oder gleichzeitig zu behandelnden Leitproben verzichtet und die Absolutmessung zu Hilfe nimmt, besonders, wenn Titan und Vanadin nebeneinander bestimmt werden sollen. Bei der Absolutmessung erfolgt der Vergleich der Untersuchungslösung normalerweise gegen Wasser, wobei man den an der Meßtrommel abzulesenden Durchlässigkeitsgrad, bzw. den daraus abgeleiteten Extinktionskoeffizienten, als kennzeichnende Meßgröße eingeführt hat. Die Einstellungsgenauigkeit und Treffsicherheit ist bei der Photometrierung um ein Vielfaches größer als beim rein colorimetrischen Arbeiten durch Farbenvergleich, weil es weniger auf die von der Farbentüchtigkeit des Beobachterauges abhängende Einstellung des Farbbtones als auf die des Helligkeitsgrades ankommt. Während die photometrische Meßmethodik im Bereich der Medizin und der ihr verwandten Disziplinen schon lange eine große Rolle spielt, wird sie erst in den letzten Jahren auch für die Metallanalyse nutzbar gemacht, hat aber nach Ansicht des Verfassers gerade auf diesem Gebiet noch vielfältige Anwendungsmöglichkeiten<sup>4)</sup>. Bezüglich der Einzelheiten der photometrischen Apparaturen und Messung sei auf die einschlägige Literatur verwiesen.

In vorliegendem Falle ist die Ermittlung der spez. Extinktion der Titanreaktionslösung gegen Wasser als Vergleichslösung nicht immer einwandfrei, weil die Eisensalzlösung eine nach Probenzusammensetzung wechselnde Eigenfärbung besitzen kann; diese ist durch Ausgleichsmessung auszuschalten, am einfachsten durch Teilung der Flüssigkeit nach dem Lösen der Späne. Wenn man dann in die eine Küvette die mit dem Reagens versetzte Lösung und in die andere die entsprechend mit Wasser verdünnte Restlösung gibt, so haben beide Lösungen die ihrer Eigenfärbung zukommende gleiche Lichtabsorption, so daß bei der Einstellung auf gleiche Intensität nur die spez. Extinktion der Reaktionslösung erhalten wird.

Sämtliche Messungen wurden mit dem *Pulfrich*-Photometer der Firma Zeiss durchgeführt. Die Absorption des gelbgefärbenen Titankomplexes ist am stärksten im Wellenbereich 430 m $\mu$ , also mit dem Filter S 43 im weißen Licht der Nitralampe. Viel besser ist jedoch das monochromatische Licht der Quecksilberdampflampe (Modell „Hagephot“ der Firma Zeiss, Jena) als Beleuchtungsquelle, da nach Filtrieren mit den Quecksilberspezialfiltern Hg 436, Hg 546 und Hg 578 auch noch bei größeren Konzentrationen eine genügende Übereinstimmung des Farbtons, eine weitgehende Aufhellung des Gesichtsfeldes und damit auch eine Erhöhung der Einstellungsgenauigkeit erreicht wird.

Beim Lösen von Stahlproben in Salpetersäure entsteht je nach dem Kohlenstoffgehalt und Gefügezustand eine mehr oder weniger starke Braufärbung, die zu Störungen im weiteren Arbeitsvorgang führen könnte. Sie läßt sich aber durch Oxydation mit Kaliumpermanganat oder noch besser durch Kochen mit Ammonpersulfat beseitigen.

Bei den ersten Versuchsreihen zur Feststellung des Einflusses der Einwaage, des Säuregrades und der Zusätze wurden in Anlehnung an die verschiedenen für das Arbeiten in schwefelsaurer Lösung geltenden Vorschriften des Schriftums die Proben in Salpetersäure im 100-cm $^3$ -Meßkolben gelöst und nach Wegkochen der nitrosen Dämpfe mit 10 cm $^3$  Ammonpersulfatlösung (500 g/l) versetzt, worauf wiederum gekocht und schließlich auf 20° abgekühlt wurde. Nach Zugabe von 1 cm $^3$  Phosphorsäure (spez. Gew. 1,7) und Auffüllen zur Marke wurde die Lösung in zwei Hälften zu 50 cm $^3$

<sup>4)</sup> Vgl. z. B. Pinel, Arch. Eisenhüttenwes. 8, 97 [1934] u. 9, 223 [1935], sowie Z. Metallkunde 27, 107 [1935]; ferner Klinger, Techn. Mitt. Krupp 8, 58 [1935] und Keune, ebenda 8, 215 [1935].

geteilt und dem herauspipettierten Anteil 1 cm $^3$  6 %ige Wasserstoffperoxydlösung, dem anderen 1 cm $^3$  dest. Wasser zugefügt. Dann wurden die Lösungen gegeneinander photometriert.

Wie die Werte in Tabelle 1 erkennen lassen, ist unter diesen Arbeitsbedingungen eine ziemlich weitgehende Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten vom Säuregrad festzustellen. Das wirkt sich auch darin aus, daß bei gleichbleibender Menge der Lösungssäure und steigender Einwaage ein und derselben Probe die Extinktionskoeffizienten nicht verhältnismäßig zur Einwaage sind. Man müßte demnach stets mit gleicher Säuremenge und gleicher Einwaage arbeiten, z. B. 20 cm $^3$  5 n-Salpetersäure und 1 g Einwaage, und wo dies wegen zu starker Reaktionsfärbung bei höheren Titanhalten nicht angeht, die kleineren Einwaagen durch Zuwaage eines Ti-, V-, Mo-, und Cr-freien Stahles auf 1 g ergänzen oder die Säuremenge entsprechend abändern. Daß man durch solche Zuwaagen verhältnismäßig Extinktionskoeffizienten erhalten kann, ist ebenfalls aus Tabelle 1 ersichtlich.

Tabelle 1.

#### Einfluß der Säuremenge und der Einwaage auf die Extinktion der Titanreaktionslösung.

Einwaage: Stahlprobe 4 mit 0,99 % Ti. Zuwaage: Elektrostahl ohne Ti, V und Mo. Apparat: *Pulfrich*-Photometer. Beleuchtung: Hagephotlampe.

Einwaage g	Zuwaage g	Salpetersäure spez. Gew. 1,12 cm $^3$	$k_{Hg\ 436}$
1,0	0	50	1,11
1,0	0	40	1,08
1,0	0	30	1,05
1,0	0	20	1,00
0,75	0	20	0,78
0,50	0	20	0,54
0,20	0	20	0,225
0,10	0	20	0,12
0	1,0	20	0
0,2	0,8	20	0,20
0,3	0,7	20	0,30
0,4	0,6	20	0,40
0,5	0,5	20	0,50
0,75	0,25	20	0,745

Es zeigte sich aber bei zahlreichen Untersuchungen von Titanstählen, daß die Zuverlässigkeit einer solchen Arbeitsweise zu wünschen übrigließ. Erst bei Anwendung eines reichlichen Überschusses von Salpetersäure und bei Weglassung des Phosphorsäurezusatzes wurden genaue und reproduzierbare Werte erhalten. Auch beim Schwefelsäureverfahren ist es bekanntlich notwendig, daß die Reaktionslösung mindestens 5 % freie Schwefelsäure enthält. Nach Schriftumsangaben<sup>5)</sup> beeinflußt Phosphorsäure den Titansäurekomplex im Sinne einer Schwächung des Farbtons, was allerdings nach H. Ginsberg<sup>6)</sup> nicht der Fall sein soll. Jedenfalls ist bei der Absolutmessung eine Entfärbung der Eisensalze, die in stark salpetersaurer Lösung sowieso kaum gefärbt sind, infolge der vorgesehenen Kompensationsmessung nicht unbedingt notwendig. Als besonders wichtig erwies sich, daß das zugesetzte Ammonpersulfat, dessen Menge auf 2,5 g ermäßigt wurde, durch genügend langes Kochen vollständig zerstört wird, was man leicht am vollständigen Aufhören des Schäumens erkennen kann. Wenn man diese Bedingung einhält, tritt auch die störende Blasenbildung nach dem Einfüllen in die Küvette kaum jemals auf. Gegebenenfalls muß man solche an den Schmalseiten der Küvetten ansetzenden Bläschen durch einen fein ausgezogenen Glasstab beseitigen, da sonst die Extinktionskoeffizienten zu hoch gefunden werden<sup>7)</sup>. Da ferner bei der Verwendung von 6 %igem Wasserstoffperoxyd gelegentlich Fehlwerte erhalten wurden, die vermutlich auf Zersetzung der Vorratslösung bei längerem Stehen zurückzuführen sind, wurde später nur mit 15 %igem Perhydrol gearbeitet, wenn auch anzunehmen ist, daß 10 oder 6 %ige Lösung die gleichen Dienste leistet.

Auf Grund dieser Erfahrungen wurde für die photometrische Titanbestimmung in Stählen folgende Arbeitsweise festgelegt:

1 g der Probe wird in einem 100-cm $^3$ -Erlenmeyer-Meßkolben (hohe Form) in 40 cm $^3$  verd. Salpetersäure (1 Teil konz.

<sup>5)</sup> Z. B. M. Bendig u. H. Hirschmüller, Z. analyt. Chem. 92, 6 [1933].

<sup>6)</sup> Z. anorg. allg. Chem. 198, 162 [1931].

<sup>7)</sup> Die Küvetten müssen immer frei von Staub sein, da dieser Zersetzung des H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Bläschenbildung verursachen kann; gegebenenfalls reinigt man mit starker Salzsäure.

Tabelle 2.

## Photometrische Titanbestimmung in synthetischen Lösungen.

1 cm<sup>3</sup> Titannitratlösung = 0,23 mg Ti. 20 cm<sup>3</sup> Ferrinitratlösung = 1 g Fe. Flüssigkeitsprobe: 0,03% C, 0,005 Si, 0,42 Mn, 0,076 P, 0,077% S. Chemische Arbeitsweise: s. Text. Photometrische Arbeitsweise: s. Tabelle 1.

Flüssigkeitsprobe Einwaage g	Ferri-nitrat-lösung cm <sup>3</sup>	Titannitrat-lösung cm <sup>3</sup>	mg Ti	Proz. Ti bezogen auf die Eisen-einwaage	Extinktionskoeffizienten		
					Hg 436 s = 1 cm	Hg 546 s = 3 cm	Hg 578 s = 3 cm
—	20	0	0	0	~0	0	0
—	20	1,0	0,23	0,023	0,034	0,009	0,004
—	20	2,5	0,57	0,057	0,080	0,022	0,009
—	20	5,0	1,15	0,115	0,147	0,032	0,015
—	20	10,0	2,30	0,230	0,296	0,070	0,027
—	20	20,0	4,60	0,460	0,588	0,134	0,054
—	20	25,0	5,75	0,575	0,735	0,167	0,066
1,0	—	0	0	0	~0,002	0	0
1,0	—	2,5	0,57	0,057	0,079	0,020	0,010
1,0	—	10,0	2,30	0,23	0,295	0,064	0,025
1,0	—	20,0	4,60	0,46	0,593	0,133	0,053
0,25	—	2,5	0,57	0,23	0,080	0,030	nicht ber.
0,25	—	10,0	2,30	0,92	0,291	0,078	nicht ber.
0,25	—	20,0	4,60	1,84	0,592	0,140	nicht ber.
0,10	—	20,0	4,60	4,60	0,595	0,142	nicht ber.

Salpetersäure, spez. Gew. 1,4, 1 Teil Wasser) unter Erwärmung bis zum Kochen gelöst, das so lange fortgesetzt wird, bis keine nitrosen Dämpfe mehr entweichen. Die heiße Lösung wird mit 5 cm<sup>3</sup> Ammonopersulfatlösung (500 g/l) versetzt, nochmals gekocht, bis das durch die Zersetzung des Persulfats verursachte Schäumen der Lösung vollständig aufhört, auf 20° abgekühlt, mit Wasser von 20° zur Marke aufgefüllt und mit Hilfe einer 50-cm<sup>3</sup>-Pipette in zwei Hälften geteilt. Zu dem in ein trockenes Becherglas herauspipettierten Anteil wird 1 cm<sup>3</sup> 15%iges Perhydrol gegeben und der Rest im Kolben mit 1 cm<sup>3</sup> Wasser verdünnt. Dann wird die Ausgleichsmessung durchgeführt, wobei die eine Küvette mit der Reaktionslösung, die andere mit der superoxydfreien Lösung gefüllt wird. Für die Photometrierung verwendet man bei dem Arbeiten mit weißem Licht das Spektralfilter S 43, oder besser das Quecksilberspezialfilter Hg 436 und eine Quecksilberdampflampe (Hagephot für das Pulfrich-Photometer). Der Prozentgehalt wird aus einer Eichkurve entnommen oder berechnet.

Nach diesem Verfahren wurden auch künstliche Lösungsgemische aus Ferrinitrat- und Titannitratlösung untersucht, sowie Ti-freie Stähle, denen nach dem Lösen Titannitrat zugeführt worden war (Tabelle 2). Bei Titangehalten von weniger als etwa 1 mg/100 cm<sup>3</sup> sind die Extinktionskoeffizienten im Verhältnis zu den höheren Titangehalten etwas zu hoch, was sich mit ähnlichen Beobachtungen von Ginsberg deckt<sup>6</sup>). Bei Gehalten über 1 mg/100 cm<sup>3</sup> dagegen ist das Beersche Gesetz genau erfüllt, wonach die Konzentrationen verhältnisgleich den Extinktionskoeffizienten sein müssen. Für die Praxis bedeutet dies, daß bei Zugrundelegung der für Konzentrationen über 1 mg/100 cm<sup>3</sup> geltenden Eichkurve Titangehalte unter 0,1% um etwa 0,01% zu hoch gefunden werden. Es ist beabsichtigt, für derartige sehr niedrige Titangehalte unter Erhöhung der Einwaage und Vergrößerung der Schichtdicke bis zu 150 mm besondere Eichkurven aufzustellen, um eine noch höhere Genauigkeit zu erzielen.

Die Titaneichkurven mit Filter Hg 436, Hg 546 und Hg 578 sind in Abb. 1 wiedergegeben. Aus ihrem Verlauf im Wellenbereich 430 mμ ist zu erkennen, daß bei 1 g Einwaage der Einfluß eines Einstellungsfehlers sehr gering ist. Jedes normale Auge ist nach einiger Übung in der Lage, den Extinktionskoeffizienten auf 0,005 und genauer zu messen. Aber selbst ein Fehler von  $k = 0,01$  würde nur eine Abweichung von etwa 0,008% Ti bedingen. Bei sehr starken Färbungen verwendet man, wenn sich nicht die Verringerung der Einwaage als nötig erweist, statt des Filters Hg 436 das Filter Hg 546 oder Hg 578.

In der Hauptsache werden aber diese beiden Filter bei der gleichzeitigen Bestimmung von Ti und V benötigt, wovon später die Rede sein wird.

Bemerkenswert war auch die Feststellung, daß die Änderung der Eiseneinwaage von 1 g bis 0,1 g unter den neuen Arbeitsbedingungen ohne störende Einfluß auf die Farbstärke des Titankomplexes blieb, zum mindesten im Wellenbereich 430 mμ, daß also eine geringfügige Verschiebung der Säurekonzentration nicht mehr so stark zur Geltung kommt wie beim Arbeiten mit schwächerer Säure.

Zur Berechnung der Ti-Gehalte aus dem Extinktionskoeffizienten kann man sich auch der folgenden, aus den

Versuchen abgeleiteten durchschnittlichen Eichfaktoren bedienen:

	s = 3 cm	s = 1 cm
Für Filter Hg 436 .....	0,2590	0,7771
Für Filter. Hg 546 .....	3,425	10,275
Für Filter Hg 578 .....	8,665	25,995

Durch Vermehrung der Extinktionskoeffizienten mit diesen Eichfaktoren erhält man die Prozentgehalte.

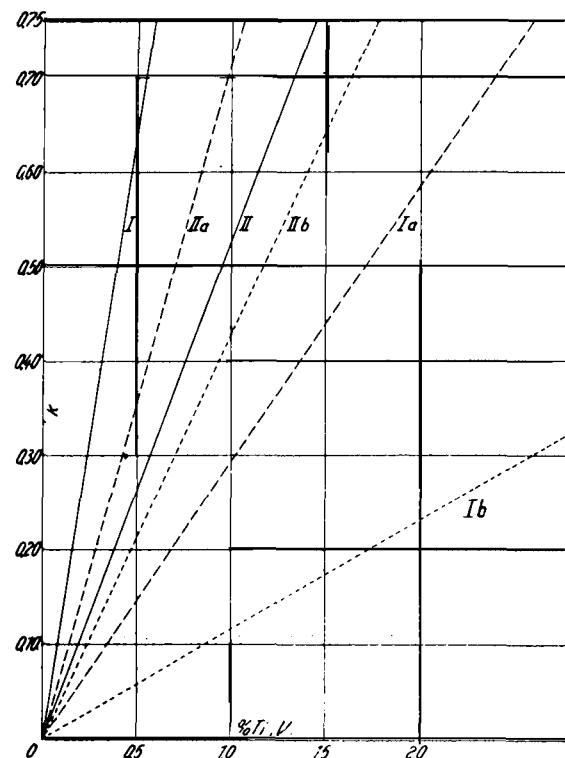


Abb. 1. Eichkurven für die photometrische Bestimmung von Ti und V in Stählen nach dem Salpetersäure-Wasserstoffsuperoxyd-Verfahren. Apparat: Pulfrich-Photometer; Beleuchtung: Quecksilber- (Hagephot-) Lampe. Verfahren: Siehe Text!

Kurven: I für Ti mit Filter Hg 436 (s = 1 cm);  
Ia für Ti mit Filter Hg 546 (s = 3 cm);  
II für V mit Filter Hg 436 (s = 1 cm);  
IIa für V mit Filter Hg 546 (s = 3 cm);  
Ib für Ti mit Filter Hg 578 (s = 3 cm);  
IIb für V mit Filter Hg 578 (s = 3 cm).

Tabelle 3.  
Photometrische Titanbestimmung in Stählen.

Proben Nr.	C	Chemische Zusammensetzung				maß- od. ge- wichtsanalyt.	Proz. Ti photo- metrisch	Be- merkung
		Si	Mn	P	S			
1	1,95	0,47	0,08	nicht best.	nicht best.	0,08	0,082	
2	0,02	0,024	0,05	nicht best.	nicht best.	0,25	0,25	
3	0,02	0,034	0,91	nicht best.	nicht best.	0,37	0,365	1,17 Ni
4	0,29	0,1	2,91	nicht best.	nicht best.	0,99	1,02	1,10 Cu
5	nicht best.	nicht best.	nicht best.	nicht best.	nicht best.	0,51	0,50	
6	nicht best.	nicht best.	nicht best.	nicht best.	nicht best.	1,17	1,16	

Nach diesem Verfahren wurde eine Anzahl von reinen Titanstählen bis zu Gehalten von 1,17% untersucht (Tabelle 3); die Übereinstimmung mit den Sollwerten muß als vorzüglich bezeichnet werden. Auch die Treffsicherheit ist sehr zufriedenstellend, wie folgende Versuchsreihe einer Probe mit 1,17% Ti beweist, wobei bei den Versuchen 1—4 mit 1 g und bei den Versuchen 5 und 6 mit 0,5 g gearbeitet worden war:

Versuch .....	1	2	3	4	5	6
Proz. Ti .....	1,16	1,165	1,17	1,15	1,17	1,16

Für die praktische Anwendung des Verfahrens kann man die Benutzung von Tabellen und Eichkurven umgehen, wenn man entsprechend dem Eichfaktor die Einwaage so wählt — hier also 0,7771 g für die Messung mit Filter Hg 436 —, daß der abgelesene Extinktionskoeffizient gleich dem Prozentgehalt an Titan sein muß. So wurde z. B. mit dieser Einwaage erhalten:

Probe	Extinktions- koeffizient	= Proz. Ti	Sollwert Proz. Ti
2	0,52	= 0,52	0,51
5	1,165	= 1,165	1,17

## II. Bestimmung des Vanadins<sup>8)</sup>.

Das Arbeitsverfahren ist dasselbe wie beim Titan; bei V-Gehalten über 1% verwendet man nur 0,5 g Einwaage, da anscheinend sonst nicht immer die volle Farbintensität erreicht wird. Die Säurekonzentration ist in weiten Grenzen auf die Färbung des V-Komplexes ohne Einfluß, mit 20 und 40 cm<sup>3</sup> 5n-Salpetersäure wurde der gleiche Extinktionskoeffizient erhalten.

Abb. 1 enthält die für die drei Quecksilberfilter gelgenden Vanadin-Eichkurven, die mit künstlichen Mischungen aus Ferrinitrat oder gelösten Stählen und Ammoniumvanadat ermittelt wurden. Ihnen liegen folgende Eichfaktoren zugrunde:

	s = 3 cm	s = 1 cm
für Filter Hg 436 .....	0,633	1,90
für Filter Hg 546 .....	1,399	4,197
für Filter Hg 578 .....	2,342	7,026

Im Vergleich zum Titan ist der Verlauf der Eichkurve in Blau flacher, in Grün und Braun jedoch steiler als die

Tabelle 4.  
Photometrische Vanadinbestimmung in Stählen.

Probe Nr.	Ein- waage g	Chemische Zusammensetzung				Proz. V	
		C	Si	Mn	vorhanden	gefunden	
7	0,5	0,30	0,07	0,08	2,23	2,22	
8	0,5	0,73	0,06	0,08	2,23	2,24	
9	1,0	0,47	0,02	0,15	1,00	0,99	
10	1,0	nicht best.	nicht best.	nicht best.	0,72	0,73	
11	1,0	nicht best.	nicht best.	nicht best.	0,54	0,52	
12	1,0	nicht best.	nicht best.	nicht best.	0,42	0,40	
13	1,0	nicht best.	nicht best.	nicht best.	0,27	0,27	

<sup>8)</sup> Vgl. auch Slavik, Chemiker-Ztg. 84, 648 [1910]; Kropf, diese Ztschr. 85, 366 [1922].

entsprechenden Titan-Eichkurven. Jedoch bedingt ein Ablesenfehler von  $k = 0,01$  mit Filter Hg 436 auch hier nur eine Abweichung von 0,019%V bei 1 g Einwaage. Außerdem hat man hier infolge der geringeren Farbintensität die Möglichkeit, mit größeren Schichtdicken zu arbeiten und dadurch den Einfluß von Einstellungsfehlern weiter zu

verringern. Tabelle 4 enthält die Untersuchungsergebnisse verschiedener Vanadinstähle, die ebenso wie beim Titan einen sehr befriedigenden Genauigkeitsgrad des Verfahrens beweisen.

Zu erwähnen ist noch, daß salpetersaure Vanadinlösungen eine gelbe Eigenfarbe besitzen, die allerdings sehr gering ist, denn eine Lösung von 11 mg V/100 cm<sup>3</sup> ergibt mit Filter Hg 436 einen Extinktionskoeffizienten von nur 0,009. Immerhin wird bei der beschriebenen Arbeitsweise infolge der Teilung der Lösung der Vanadinkomplex gegen diese Eigenfarbe gemessen. Nachdem sie aber in genauem Verhältnis zum V-Gehalt steht, werden die Extinktionskoeffizienten des V-Komplexes nur im Sinne einer Verschiebung der Eichkurve gegenüber der Messung gegen Wasser beeinflußt.

Tabelle 5.  
Richtzahlen der Extinktionskoeffizienten für die Eichdiagramme in Abb. 3—5.  
(Für Einwaage 1 g und s = 1 cm)

Proz. Ti + Proz. V	Filter Hg 436 kti + kv	Filter Hg 546 kti + kv	Filter Hg 578 kti + kv
0 + 1,90 0,777 + 0	0 + 1,0 1,0 + 0	0 + 0,45 0,076 + 0	0 + 0,27 0,030 + 0

## III. Bestimmung von Titan und Vanadin nebeneinander.

Die gleichzeitige Bestimmung von Titan und Vanadin ist ein Musterbeispiel für die absolutcolorimetrische Bestimmung zweier Stoffe nebeneinander in ein und derselben Lösung. Das scheint überhaupt ein Gebiet zu sein, auf dem sich noch eine ganze Anzahl von Verfahren zur colorimetrischen bzw. photometrischen Metallanalyse ausarbeiten läßt<sup>9)</sup>. Abb. 2 zeigt die typischen Farbkurven des Vanadin- und Titansäurekomplexes. Beide Verbindungen haben etwa im Wellenbereich von 430 m $\mu$  ihre größte Absorption, dagegen ist die Absorption mit dem Spektralfilter S 54 oder noch mehr mit S 57 bei der Titanfärbung schwach, bei der Vanadinbestimmung noch beträchtlich. Dadurch ist die Möglichkeit gegeben, die Konzentration der beiden

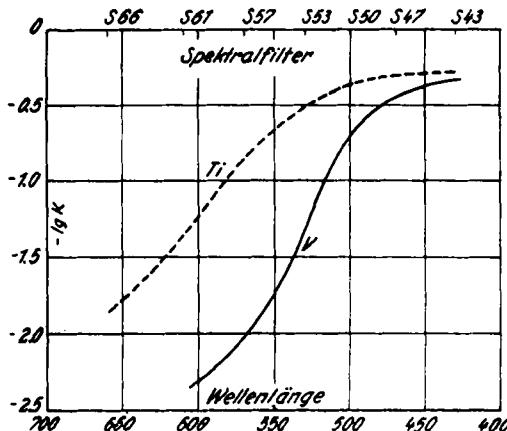


Abb. 2. Typische Farbkurven der Ti- und V-Reaktionslösungen mit Wasserstoffperoxyd in salpetersauren Eisenlösungen.

Schichtdicke: 1 cm; Titanstahl 0,37% Ti; Vanadinstahl 2,23% V.

<sup>9)</sup> Vgl. z. B. Pinsl, Arch. Eisenhüttenwes. 10, 139 [1936].

Elemente in derselben Lösung in der Weise festzustellen, daß man zuerst den Extinktionskoeffizienten mit Filter Hg 436 und dann mit Filter Hg 546 (oder Hg 578) mißt. Daraus läßt sich die Konzentration nach folgenden Formeln berechnen<sup>10)</sup>:

$$c_1 = \frac{k''_n k'_{\text{Ti}+V} - k'_n k''_{\text{Ti}+V}}{k''_n k'_{\text{Ti}+V} - k'_n k''_{\text{Ti}+V}} \quad c_2 = \frac{k'_n - c_1 k'}{k'_{\text{Ti}+V}}$$

$c_1$  und  $c_2$  sind die gesuchten Konzentrationen,  $k'_n$  und  $k''_n$  die gefundenen Extinktionskoeffizienten mit den Filtern „,  $k'_1$ ,  $k'_{\text{Ti}+V}$  und  $k''_1$ ,  $k''_{\text{Ti}+V}$  die Extinktionskoeffizienten einer Titan-Vanadin-Vergleichslösung mit genau bekanntem Gehalt.

Für den praktischen Gebrauch ist natürlich die jeweilige Berechnung zu umständlich. Mit einem der in den Abb. 3—5 wiedergegebenen Diagramme läßt sich dagegen der Titan- und Vanadin gehalt in solchen Mischlösungen, nachdem die Extinktionskoeffizienten mit zwei Spektralfiltern ermittelt worden sind, in wenigen Sekunden ablesen.

Diese Diagramme, die übrigens auf alle ähnlichen Fälle sinngemäß übertragbar sind, kann man leicht aufstellen, wenn man die genauen Eichkurven bzw. Eichfaktoren der betreffenden Verbindungen (Abb. 1) kennt. Man zeichnet z. B. zuerst diejenige Titan- bzw. Vanadinkurve in Abhängigkeit vom Prozentgehalt und von den berechneten Extinktionskoeffizienten für Filter Hg 546 ein, für die die Summe der Extinktionskoeffizienten mit Filter Hg 436 für alle Mischungen gleich 1 ist. Dazu benötigt man nur die zwei den Eichkurven in Abb. 1 zu entnehmenden Prozentgehalte an Titan und Vanadin, die  $k_{\text{Hg } 436} = 1$  entsprechen und ferner die dazugehörigen Extinktionskoeffizienten bei 546 m $\mu$ . In Abb. 4 sind derartige Richtpunkte durch Kreise gekennzeichnet. Zu diesen beiden Kurven zieht man Parallelen, deren Abstand durch die Unterabteilung der Abszisse mit den Extinktionskoeffizienten  $k_{\text{Hg } 546} (\text{Ti} + V)$  bestimmt ist. Ähnlich kann man die Diagramme für die Filter Hg 436 und Hg 578 (Abb. 4), sowie für die Filter Hg 546 und Hg 578 (Abb. 5) aufstellen. Die Tabelle 5 enthält alle hierzu erforderlichen Richtzahlen.

Für die gleichzeitige Bestimmung von Titan und Vanadin gilt dieselbe Arbeitsvorschrift, wie sie in dem vorhergehenden Abschnitt beschrieben worden ist, nur mit dem Unterschied, daß man am Schluß den Extinktionskoeffizienten sowohl mit Filter Hg 436 als auch mit Filter Hg 546 oder Hg 578 feststellt. Mit dem zusammengehörigen Zahlenpaar entnimmt man aus dem Diagramm der Abb. 3, 4 oder 5 den Titan- und Vanadingehalt. Am zweckmäßigsten ist die Verwendung des Diagramms 3, wobei nur mit den Filtern Hg 436 und Hg 546 abgelesen wird. Durch gleichzeitige Messung mit Filter Hg 578 und Benutzung von Diagramm 4 kann man die erhaltenen Werte kontrollieren. Ist der Extinktionskoeffizient für Filter Hg 436 höher als etwa 1,2, so mißt man besser mit dem Filter Hg 546 und Hg 578 und entnimmt die Gehalte aus Diagramm 5. Nachdem Versuchsreihen mit künstlichen Lösungsgemischen eine gute Übereinstimmung zwischen den berechneten und den gefundenen Werten ergaben, wurden, da keine reinen Titan-Vanadin-Stähle zur Verfügung standen, Titan- und Vanadinstähle in wechselndem Verhältnis zusammen gewogen und in der angegebenen Weise untersucht. Wie aus Tabelle 6 hervorgeht, werden dabei die für betriebliche Untersuchungen zulässigen Abweichungen nicht überschritten. Für den zweiten Versuch der Tabelle 6 ist die Entnahme der Prozent-

Abb. 3 bis 5. Eichkurven zur gleichzeitigen Ti- und V-Bestimmung aus den Extinktionskoeffizienten für die Hg-Linien 436, 546 und 578 m $\mu$ . Einwaage: 1 g. Apparat: Pulfrich-Photometer. Lichtquelle: Zeiss-Hagephotlampe.

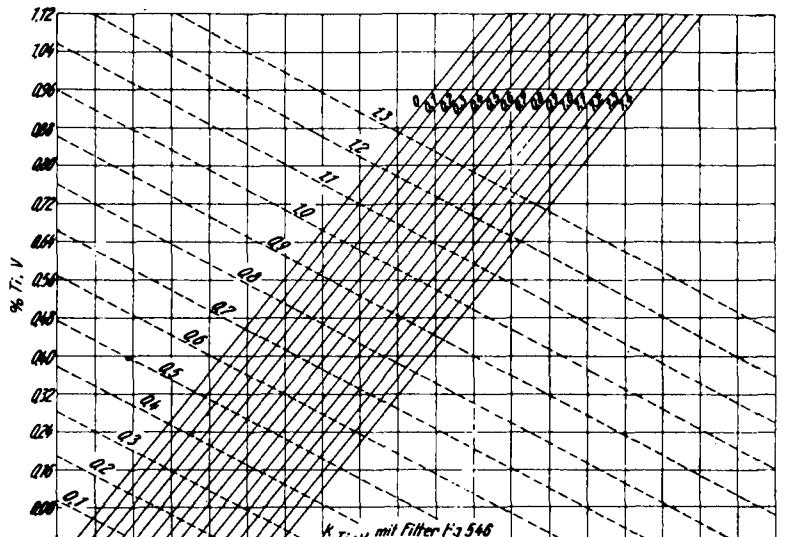


Abb. 3. Kurven für Filter Hg 436.

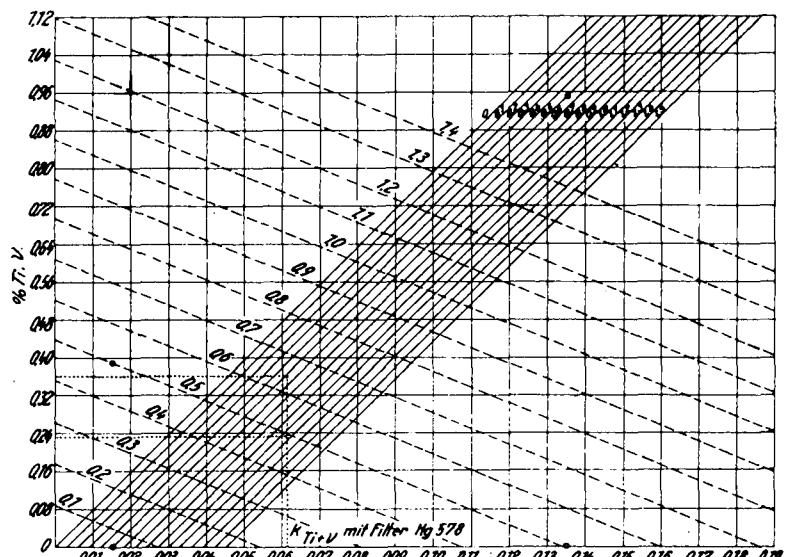


Abb. 4. Kurven für Filter Hg 436.

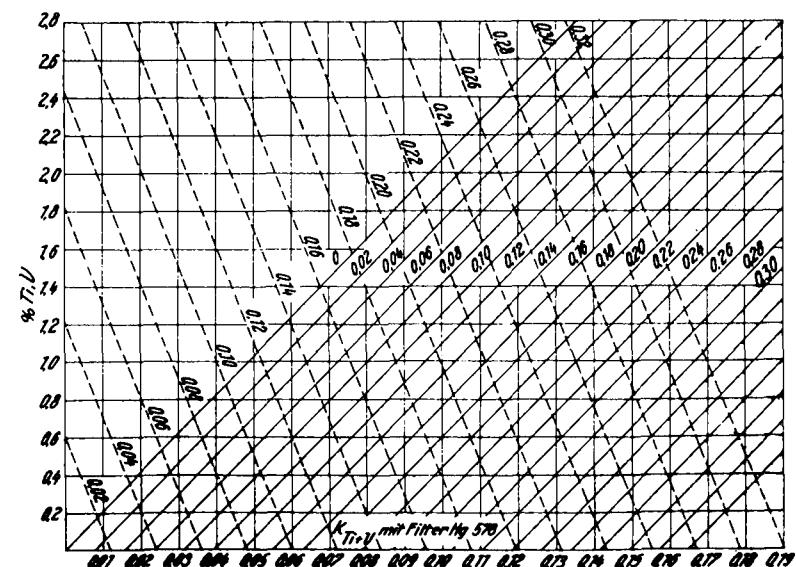


Abb. 5. Kurven für Filter Hg 546.

<sup>10)</sup> Meßheft der Fa. Zeiss, Jena 430, D 2, S. 29.

gehalte in das Diagramm 4 punktiert eingezzeichnet.

Von den Begleitelementen des Stahles können als störende Stoffe bei der Superoxydreaktion normalerweise nur Chrom, Molybdän und Wolfram in Betracht kommen. Dagegen tritt mit Nickel, Kupfer und Kobalt in salpetersaurer Lösung keine Reaktion ein, während die durch sie allenfalls verursachte Eigenfärbung durch die vorgeschriebene Kompensationsmessung ausgeglichen wird. Über die Abänderung der Arbeitsweise in Gegenwart der oben genannten störenden Elemente soll nach Abschluß der Untersuchungen in einer weiteren Mitteilung berichtet werden.

#### Zusammenfassung.

Es wird ein Schnellverfahren zur Bestimmung von Titan und Vanadin in Stählen beschrieben, das durch An-

Tabelle 6.

#### Gleichzeitige photometrische Bestimmung von Titan und Vanadin in Stählen. 1 g Gesamteinwaage; s = 1 cm.

Stahlprobe Nr.	Ein- waage g	berechnete Gehalte		k <sub>Hg</sub> 486		k <sub>Hg</sub> 546		k <sub>Hg</sub> 578		Gefunden aus Diagramm 3	
		Proz. Ti	Proz. V	be- rechnet	ge- messen	be- rechnet	ge- messen	be- rechnet	ge- messen	Proz. Ti	Proz. V
5 und 13	0,25	{ } 0,128	0,203	0,265	0,267	0,057	0,058	0,033	0,034	0,125	0,195
	0,75										
5 und 10	0,50	{ } 0,255	0,36	0,485	0,488	0,110	0,107	0,061	0,061	0,23	0,36
	0,50										
6 und 10	0,50	{ } 0,585	0,36	0,95	0,95	0,142	0,138	0,073	0,070	0,605	0,34
	0,50										
6 und 7	0,50	{ } 0,585	1,12	1,35	1,33	0,324	0,330	0,179	0,175	0,56	1,15
	0,5014										

wendung von Salpetersäure als Lösungsmittel, sowie der photometrischen Absolutmessung bei großer Genauigkeit verschiedene Vorteile mit sich bringt.

Die Benützung verschiedener Spektralfilter gestattet die gleichzeitige photometrische Bestimmung von Titan und Vanadin in ein und derselben Lösung, wofür besondere Eichdiagramme aufgestellt wurden. [A. 144.]

## Zur Urinverwendung in der früheren Technik

Von Ingenieur Dr. mont. h. c. OTTO VOGEL.

Düsseldorf

Eingeg. 3. Oktober 1936

Prof. Dr. A. Binz bespricht in seinem in Nr. 23 dieser Zeitschrift<sup>1)</sup> erschienenen Aufsatz: „Altes und Neues über die technische Verwendung des Harnes“ die Benutzung von Urin beim Tuchwalken, bei der Lederbereitung, in der Färberei und zu anderen technischen Zwecken. Im Anschluß an die interessanten Ausführungen von Prof. Binz will ich im folgenden über die frühere Verwendung von Urin beim Stahlhärten, zum Entrosteten sowie zum Beizen des Stahldrahtes berichten.

Der gelehrte Mönch Theophilus Presbyter, der um 1100 im Benediktinerkloster Helmershausen bei Paderborn lebte und sich mit dem Kunstgewerbe eingehend befaßte, empfiehlt in seinem Lehrbuch „Schedula diversarum artium“<sup>2)</sup> zum Härteln von Stahlwerkzeugen, mit denen man „Glas und weichere Steine“ schneiden will, das folgende Verfahren:

„Nimm einen 3 Jahre alten Bock, binde ihn drei Tage an, ohne ihm Nahrung zu geben, am vierten reiche ihm Farnkraut zu fressen und nichts anderes. Wenn er dieses seit zwei Tagen gefressen, stecke ihn die folgende Nacht unter ein am Boden durchlöchertes Faß, unter dessen Löcher du ein unversehrtes Gefäß gestellt hast, um darin seinen Harn zu samueln. Nachdem du zwei, drei Nächte ihn auf diese Art zur Genüge gesammelt hast, lasse den Bock frei, in dem Harne aber härtet deine Eisen. Auch im Harne eines rothaarigen Knaben werden Eisenwerkzeuge mehr gehärtet, als in bloßem Wasser“<sup>3)</sup>.

Wecker stellte in seinen 17 Büchern: „De Secretis“ eine ganze Reihe von älteren Angaben über das Härteln des Stahles zusammen und sagt u. a.:

„Nimm ein Pfund Urin eines Knaben, dazu eine starke Hand voll Ruß und füge 4 Unzen Leinöl hinzu; mische alles und erhitze es; hierauf glühe die Schneide des Schwertes, Degens oder sonstigen schneidenden Werkzeugs und tauche sie in die Abkochung dieser Mischung, so werden sie richtig gehärtet.“ Noch andere ähnliche Rezepte finden sich in dem im Jahre 1532 gedruckten Buch: „Von Stahel und Eysen, wie man die selbigen künstlich weych und hart machen soll.“

Joh. Hübner schrieb in seinem „Berg-, Gewerck- und Handlungs-Lexikon“<sup>4)</sup>, das den Vorläufer unseres „Brockhaus“ bildete:

„Den Stahl zu härteln wird sonderlich der Saft gewisser Volatilischer Kräuter recommandiret, in welchem das glühende Eisen offtermahls muß abgekühlet werden. Einige Hufschniede vermeinen, daß durch Horn von Pferdehuf wegen des darin verborgenen Volatilischen Saltzes der Stahl zu mehrerer Härtigkeit gedeye; andere härteln ihn mit Urin, Saltz und Rus aus dem Schornstein, welches sie alles wohl unter einander mischen, das Eisen damit bestreichen, alsdann selbiges in Töpffer-Thon einwickeln, welche Mixtur demselben eine ungemeine Härte zuwege bringet.“

1748 veröffentlichte der Schwede Gabriel Lauräns „auf Veranlassung einiger vornehmer Gönner“ seine große Abhandlung: „Eine Art Stahl zu allerlei Gebrauche zu härteln“, die in der „Schwedischen Akademie der Wissenschaften“ (Band X, S. 68ff.) erschien ist. Uns interessiert besonders die Zubereitung des Härtewassers. Dasselbe besteht aus folgender Mischung:

„Ein Loth Salpeter, ebensoviel gebranntes Salz, ein Stübchen Harn und eine Kanne Wasser; dieses alles wird in eine Flasche gegossen, wo man es stehen läßt, bis alles wohl zergangen ist; je länger dieses Wasser steht, desto besser wird es. Sollte man bemerken, daß der Satz zu stark ist, so tut man mehr Harn oder Wasser dazu.“

Lauräns‘ großer Landsmann Sven Rinman gedenkt in seinem „Versuch einer Geschichte des Eisens mit Anwendung für Gewerbe und Handwerker“ auch des Urins als Beizmittel. Es heißt auf S. 39 der deutschen Übersetzung<sup>5)</sup>:

„Im Tierreich ist der Urin das einzige, häufig vorhandene und wohlfeile Ätzmittel für Eisen; vorzüglich gilt dieses vom Menschenharn, der an Kochsalz reich ist. Man wendet ihn auch in verschiedenen Fällen zum Wegbeizen des Glühspans an. Wo an der blanken Oberfläche des Eisens nicht gelegen ist, z. B. beim Stahldraht, legt man dasselbe im Anfang nach jedem Glühen etliche Tage in eine Beize aus Urin und Salz, wornach der gelöste Glühspan mit groben Sandsteinbrocken leicht abgeschabt werden kann. Es schadet hiebei nicht, daß die Oberfläche des Stahles vom Rost angegriffen

<sup>1)</sup> Vom 6. Juni 1936, S. 355-360.  
<sup>2)</sup> Deutsch von Albert Ilg im 7. Band der „Quellschriften für Kunsts geschichte“, Wien 1874.  
<sup>3)</sup> Vgl. auch Dr. Beck: „Geschichte des Eisens“, I. Band, S. 984-986.  
<sup>4)</sup> Sechste mit allem Fleiß verbesserte Auflage, Leipzig 1731, Sp. 1925.  
<sup>5)</sup> Von Joh. Gottlieb Georgi, I. Band, Berlin 1785.