

Analytisch-technische Untersuchungen

Einige Anwendungsmöglichkeiten von Überchlorsäure im Eisenhüttenlaboratorium¹⁾

Von Ing.-Chem. A. RAAB, Bergbau A.G., Lothringen

Eingeg. 14. Dezember 1936

I. Bestimmung

von Silicium, Mangan und Phosphor in Gußeisen und unlegierten Stählen.

1 g Späne (bei Stählen 2–5 g) wird in 15 cm³ (bzw. 20–40 cm³) Überchlorsäure gelöst²⁾ und 10–15 min mit starker Flamme oder besser auf einer elektrischen Heizplatte erhitzt. Hierauf läßt man etwas abkühlen und verdünnt vorsichtig mit 30–40 cm³ heißem Wasser (heiße Überchlorsäure verhält sich beim Verdünnen wie konz. Schwefelsäure). Nach kurzem Aufkochen filtriert man durch Weißbandfilter die ausgeschiedene Kieselsäure ab, bringt mit dem Gummiwischer die im Becherglas verbliebene SiO₂ restlos aufs Filter und wäscht 3–4mal mit heißem, salpetersäurehaltigem Wasser (200 cm³ HNO₃, spez. Gew. 1,4, auf 800 cm³ H₂O) und 4–5mal mit heißem Wasser aus. Das Filter wird im Platintiegel verascht und die Kieselsäure wie üblich durch Abrauchen mit Flußsäure und Schwefelsäure bestimmt. Für Betriebsanalysen kann man das Abrauchen unterlassen, denn die Kieselsäure fällt nahezu völlig rein aus.

Das Filtrat wird in einem 200 cm³ fassenden Meßkolben aufgefangen, nach dem Erkalten mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt und gut durchgeschüttelt. 100 cm³ werden in das Lösungsgefäß abpipettiert und schwach ammoniakalisch, anschließend mit HNO₃ (spez. Gew. 1,4) schwach sauer gemacht. Nach Erwärmen auf etwa 65° fällt man die Phosphorsäure durch Zusatz von 60–70 cm³ Ammoniummolybdat-Lösung aus. Nach 1/2 h hat sich der Niederschlag von Phosphorammoniummolybdat abgesetzt und kann abfiltriert werden. Man wäscht den Niederschlag mit natriumsulfathaltigem Wasser völlig säurefrei aus und gibt Filter samt Niederschlag in das Fällungsgefäß zurück. Der Niederschlag wird in ⁿ/₅ Natronlauge gelöst und der Überschuß an Lauge mit ⁿ/₅ Schwefelsäure zurücktitriert.

Zur Manganbestimmung werden weitere 50 cm³ des Filtrates in einem 300 cm³ fassenden Erlenmeyerkolben mit 10 cm³ AgNO₃-Lösung und 10 cm³ Ammoniumpersulfat-Lösung versetzt, mit Wasser auf etwa 150 cm³ verdünnt und dann auf 70° erwärmt. Man läßt erkalten, gibt 10 cm³ Natriumchlorid-Lösung hinzu und titriert mit arseniger Säure bis zum Verschwinden der Permanganatfärbung. Die Einstellung der arsenigen Säure erfolgt gegen eine Probe mit bekanntem Mangangehalt unter denselben Bedingungen.

Lösungen.

Silbernitrat: 1 g AgNO₃ auf 500 cm³ H₂O.

Ammoniumpersulfat: 100 g auf 1 l H₂O.

Arsenige Säure: 0,5 g As₂O₃ und 2–3 g NaHCO₃ werden in wenig heißem H₂O gelöst und die Lösung auf 1 l verdünnt.

Natriumchlorid: 2,5 g auf 500 cm³ H₂O.

¹⁾ Schrifttum: Der Tri-o-Phenanthrolin-Ferro-Komplex als Redox-Indicator. E. Merck, Darmstadt 1935.

²⁾ Zum Lösen der Proben wurden ausschließlich Bechergläser aus Duranglas, Inhalt 600 cm³, breite, niedrige Form, nach Griffin verwendet. An Stelle der chemisch reinen 70%igen Überchlorsäure kann man ohne Bedenken die 60%ige technische Säure verwenden, nur muß man diese auf Freiheit von H₃PO₄, Mn und Cr prüfen.

II. Bestimmung

von Silicium, Mangan, Phosphor und Chrom in legiertem Gußeisen und Stählen.

5 g Späne werden in 50 cm³ Überchlorsäure gelöst und 15 min stark erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit 150 cm³ heißem Wasser verdünnt und 5–10 min zur Vertreibung des Chlors erhitzt. Hierauf filtriert man die ausgeschiedene Kieselsäure durch Weißbandfilter ab (500-cm³-Meßkolben), wäscht 5–6mal mit heißem, salpetersäurehaltigem Wasser und dann 5–6mal mit heißem Wasser nach. Das Filter wird verascht und die Kieselsäure wie üblich bestimmt.

Das Filtrat wird nach dem Erkalten mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt. Je nach dem Chromgehalt pipettiert man 100 oder 200 cm³ in das Lösungsgefäß ab und bestimmt das Chrom nach Reduktion mit Ferrosulfat-Lösung und Rücktitration des Überschusses mit ⁿ/₁₀ Kaliumpermanganat in bekannter Weise.

Mangan und Phosphor werden wie vorher bestimmt.

III. Analyse von Schnelldrehstahl.

1–2 g Späne werden in 40 cm³ Salzsäure (spez. Gew. 1,19) gelöst; nach dem Verdünnen auf 60–70 cm³ wird mit HNO₃ oxydiert. Die ausgefallene Wolframsäure hält noch geringe Mengen Vanadin und Molybdän zurück. Diese geringen Mengen kann man durch Zusatz von 15–20 Tropfen Wasserstoffsuperoxyd (1 Teil Perhydrol auf 3 Teile H₂O) vollständig in Lösung bringen. Nach dem Eindampfen und Trocknen gibt man 30 cm³ Salzsäure (spez. Gew. 1,19) hinzu, erwärmt und verdünnt mit Wasser auf etwa 100 cm³, kocht noch einmal kurz auf, gibt noch einige Tropfen Wasserstoffsuperoxyd hinzu und filtriert durch Blaubandfilter Kieselsäure und Wolframsäure ab. Das Filter wäscht man 4–5mal mit heißem, salzsäurehaltigem Wasser und noch 3–4mal mit heißem Wasser aus. Kieselsäure und Wolfram werden wie üblich bestimmt. Das Filtrat wird eingedampft, mit 10 cm³ Salzsäure (spez. Gew. 1,19) aufgenommen und nochmals eingedampft. Nach abermaligem Lösen in 10 cm³ Salzsäure spült man in einen 300-cm³-Erlenmeyerkolben über, verdünnt auf 150 cm³ und leitet 1/2–1 h Schwefelwasserstoff ein. Das ausgefallene Molybdänsulfid wird abfiltriert und ausgewaschen. Das Filtrat wird mit 20–30 cm³ Überchlorsäure versetzt und bis zum Auftreten der weißen Überchlorsäuredämpfe eingedampft. Zur vollständigen Oxydation des Chroms und Vanadins kocht man 10–15 min, verdünnt nach dem Erkalten mit 150–200 cm³ heißem Wasser und treibt das Chlor durch 5 min langes Kochen aus. Chrom und Vanadin befinden sich als Chromat bzw. Vanadat in Lösung. Durch Zugabe von 10 cm³ Phosphorsäure und überschüssiger ungefähr ⁿ/₁₀ Ferrosulfat-Lösung werden Chromat bzw. Vanadat zu Cr^{III} bzw. V^{IV} reduziert. Der Überschuß an Ferrosulfat wird mit ⁿ/₁₀ Kaliumpermanganat-Lösung unter Zuhilfenahme von 2–3 Tropfen ^m/₄₀ Ferroinlösung als Indicator zurücktitriert. Nach dem Abstumpfen der freien Überchlorsäure mit Natriumacetat und Erwärmen auf 50° titriert man nach abermaligem Zusatz von 1 Tropfen Ferroinlösung das Vanadin mit ⁿ/₁₀ Kaliumpermanganat. [A. 48.]