

sei die Darstellung von Phenylhydrazinhydrochlorid bzw. von Phenylhydrazin im Laboratoriumsmaßstab angegeben.

$\frac{1}{10}$ Mol (9,3 g) Anilin werden mit 40 cm³ Salzsäure (1:1 verdünnt) versetzt und mit 70 cm³ einer 10%ig. Natriumnitrit-Lösung unter Kühlung diazotiert. Die klare Diazonium-Salzlösung wird langsam (während 15–20 min) in etwa 1 l einer gesättigten wäßrigen Lösung unter Wasserkühlung und weiterem Einleiten von SO₂ eingegossen. Nach einigem Stehen (5–10 min), wobei sich manchmal rote kristalline Flocken ausscheiden, die aber unbeachtet bleiben, werden der Lösung 50 cm³ konz. Salzsäure zugesetzt, worauf das Gemisch auf etwa 250 cm³ eingedampft wird, was am besten in einer großen flachen Schale geschieht. Hierbei scheidet sich Phenylhydrazoniumchlorid kristallin, fast farblos ab. Nach dem Erkalten ist die Abscheidung praktisch vollständig.

Analytisch-technische Untersuchungen

Beitrag zur photometrischen Nickel-Bestimmung im Stahl (Auszug)*)

Von Dipl.-Chem. Dr. GERD MAASSEN, Rheinmetall-Borsig, Düsseldorf-Rath

Das für die photometrische Nickel-Bestimmung in unlegierten Stählen bewährte Verfahren von W. M. Murray u. S. Ashley¹⁾ ist auf legierte Stähle, wie Cr-Ni- oder Schnelldrehstähle, nicht ohne weiteres anwendbar. Über das Verhalten der in legierten Stählen üblichen Legierungselemente, insbes. Cr, Cu, Mn, Co, Mo, V und W, liegen nähere Angaben im Schrifttum nicht vor. Diese Lücke soll durch vorliegende Arbeit geschlossen und ferner ein einfacher Weg zur allgemeinen Anwendung des Verfahrens im Edelmetalllaboratorium aufgezeigt werden.

Die Extinktionskurve einer salpetersauren Chrom-Eisen-Lösung, nach der Vorschrift von Murray u. Ashley¹⁾ behandelt und gegen Wasser mit Filter S 53 (Polaphot oder Pulfrich-Photometer) gemessen, steigt gradlinig mit wachsendem Cr-Gehalt an. Man findet demnach in Cr-Stählen zu hohe Ni-Werte. Zwar läßt sich dieser Einfluß des Chroms durch Photometrieren gegen eine Vergleichslösung desselben Stahls aufheben, doch versagt das Verfahren bei Stählen mit mehr als 15% Cr, da beim Ammoniak-Zusatz trübe Lösungen entstehen. Für Serienbestimmungen ist zudem die Herstellung von Vergleichslösungen nicht wünschenswert.

Durch Oxydation des Chroms zu Chromat mit HClO₄ kann die Störung durch Chrom auf einfache Art ausgeschaltet werden, so daß die Nickel-Bestimmung durch Photometrieren gegen Wasser unabhängig vom Cr-Gehalt bei allen Cr-Stählen durchführbar ist.

Kupfer ruft unter obigen Bedingungen zwar keine Änderung der Extinktion einer Eisen-Lösung hervor, aber es reagiert mit Diacetyldioxim unter Bildung einer störenden rotbraunen Färbung. Durch Anwendung einer Vergleichslösung läßt sich diese Störung also nicht beheben. Glücklicherweise liegen die Cu-Gehalte bei Stählen in solchen Grenzen (bis 0,3%), daß sie ohne Einfluß auf die Ni-Bestimmung sind. Gehalte von 0,3–1,0% Cu verursachen lediglich bei kleinen Ni-Gehalten (große Küvette) einen geringfügigen Mehrbefund.

Bei Anwesenheit größerer Mengen Mangan färbt sich die Lösung nach dem Zusatz von Brom und Ammoniak gelbbraunlich. Die Extinktionskurven von Mangan-Eisen-Lösungen steigen ähnlich wie bei Chrom mit wachsendem Mn-Gehalt gradlinig an. Auch hier läßt sich die Störung durch Photometrieren gegen entsprechende Vergleichslösung weitgehend ausschalten. Beim Photometrieren gegen Wasser geben Mn-Gehalte bis zu 3% nur unbedeutende Nickel-Mehrbefunde. Der Mangan-Einfluß ist um so geringer, je höher die Ni-Gehalte sind.

Erwartungsgemäß stört Kobalt durch seine Eigenfarbe. Hinzu kommt, daß es mit Diacetyldioxim reagiert, wie aus dem abweichenden Verlauf der beiden Extinktionskurven der Lösun-

Statt einzudampfen, kann man auch durch Zusatz einer genügend großen Menge eines leicht löslichen Chlorids, wie z. B. von Natriumchlorid, das Phenylhydrazoniumchlorid zur praktisch völligen Abscheidung bringen. Ausbeute etwa 13,5 g, also 94% der theoretischen Ausbeute.

Das freie Phenylhydrazin kann hieraus auf dem üblichen Wege gewonnen werden. Wir haben es als Rohprodukt mit einer Ausbeute von etwa 92%, rein mit einer Ausbeute von 75–80% (beides berechnet auf das angewandte Anilin) erhalten.

Für die Herstellung größerer Mengen braucht die Menge der gesättigten wäßrigen SO₂-Lösung, in die die Diazonium-Salzlösung eingegossen wird, nicht in gleichem Maße erhöht zu werden, man kommt in diesem Falle mit wesentlich kleineren Flüssigkeitsmengen aus.

Eingeg. 19. Juli 1943, [A. 28.]

gen mit und ohne Diacetyldioxim hervorgeht. Außerdem verhalten sich die salpetersauren und überchlorsauren Lösungen verschieden. Bei salpetersauren Lösungen streuten die Extinktionswerte bei mehrfacher Wiederholung stark; solche Lösungen sind unbrauchbar. Bei den überchlorsauren Lösungen waren die Extinktionswerte gut wiederholbar. Die photometrische Ni-Bestimmung ist in hochlegierten Co-Stählen höchstens bei Anwendung von HClO₄ und Messung gegen Vergleichslösung durchführbar. Gehalte bis 5% Co beeinflussen die Ni-Werte nur unbedeutend. Versuche, Kobalt durch Komplexbildung unschädlich zu machen, führten noch nicht zum Ziel.

Eine Störung der Ni-Bestimmung durch weitere Stahllegierungsbestandteile konnte nicht festgestellt werden.

Kiesel- und Wolframsäure werden durch HClO₄ schnell und gut abgeschieden, so daß die überstehende klare Lösung ohne Filtration pipettiert werden kann.

Bei reinen Nickel-Eisen-Lösungen auftretende Schwankungen der photometrisch ermittelten Ni-Werte machten eine eingehende Untersuchung über die Einflüsse der verschiedenen Zusätze erforderlich. Wird HClO₄ als Lösungsmittel und Oxydationsmittel angewandt, so ist ein restloses Verkothen des freien Chlors unbedingt notwendig. Treibt man das Chlor nicht oder nur unvollständig aus, so verschieben sich die Extinktionen zu kleineren Werten, die zudem erheblich streuen können.

Besonderes Augenmerk wurde auf die Farbbeständigkeit des Nickeldiacetyldioxim-Komplexes gerichtet. Säureart und -konzentration sind von Einfluß. Bei Anwendung von HNO₃ (1 + 1) und einer günstigen Konzentration von 20 cm³/500 cm³ ist die photometrische Bestimmung nach Diacetyldioxim-Zusatz möglichst innerhalb 5 min durchzuführen. Die überchlorsaure Lösung ist der salpetersauren überlegen, da sich die Säurekonzentration besser gleichhalten läßt und außerdem bei 20 cm³ HClO₄ (60%)/500 cm³ eine Farbbeständigkeit bis zu 1 h erreicht wird. In gleichem Maße ist die Ammoniak-Konzentration von Einfluß; mit steigendem NH₃-Zusatz werden die Extinktionswerte größer, und die Beständigkeit nimmt ab.

Besonders wichtig ist die Einhaltung einer Mindestkonzentration des Bromwassers von 1,5% Br. Bei kleineren Br-Konzentrationen nimmt die Beständigkeit ab, und die Extinktionswerte werden größer.

Die unangenehme Temperatursteigerung bei getrennter Zugabe von Citronensäure und Ammoniak kann durch Anwendung entsprechend zusammengesetzter Ammonicitrat-Lösung vermieden werden.

Arbeitsvorschrift: 0,4 g Stahl werden im Becherglas in 40 cm³ Mischsäure aus 1 Teil HClO₄ (60%ig) + 1 Teil HNO₃ (1 + 1) gelöst. Hochchrom- oder wolfram-haltige Stähle werden in HCl gelöst, mit HNO₃ oxydiert und mit 20 cm³ HClO₄ versetzt. Man erhitzt bis zum Rauchen, läßt kurz abkühlen, fügt etwa 50 cm³ heißes Wasser hinzu und kocht dann im offenen Becherglas zur Vertreibung des Chlors etwa 1 min. Die Lösung wird in einen 500-cm³-Meßkolben übergespült und mit Wasser aufgefüllt. Man pipettiert 25 cm³ in ein 100 cm³-Meßkölbchen (Vergleichslösung ist überflüssig) und versetzt unter Schütteln mit folgenden Zusätzen:

- 10 cm³ ammoniakal. Ammonicitrat-Lösung
(200 g Ammonicitrat + 1 l NH₄OH (1 + 1) auf 2 l auffüllen)
- 5 cm³ Bromwasser (mind. 1,5% Br)
- 3 cm³ Diacetyldioxim-Lösung (1%).

*) Die ausführliche Arbeit erscheint im Beiheft zur Ztschr. des VDCh Nr. 48 „Analytische Colorimetrie u. Photometrie“ zusammen mit auf der I. u. II. Colorimetrie-tagung am 23./24. Okt. 1942 bzw. 19./20. Februar 1943 gehaltenen Vorträgen. Ungefährer Umfang 124 Seiten. Preis etwa 12,— RM. Zu beziehen durch den Verlag Chemie, Berlin W 35, Woyrschstraße 37.

¹⁾ Ind. Engng. Chem., analyt. Edit. 10, 1 [1938]; ferner C. Zeiss, Jena, Mess 430 u. 39–40.

Man füllt mit Wasser auf und photometriert sofort gegen Wasser mit Filter S 53.

Nach dieser Arbeitsvorschrift wurden Eichkurven mit Eisen-Nickel-Lösungen (0,01—4,8% Ni) unter Benutzung folgender Küvetten hergestellt: 50-mm-Küvette für 0,01 bis 0,50% Ni, 30-mm-Küvette für 0,50—2,00% Ni, 20-mm-Küvette für 2,00—4,80% Ni.

Sämtliche Eichkurven verlaufen gradlinig bis auf das Kurvenstück von 0,01—0,15% Ni der 50-mm-Küvette, das eine geringfügige Krümmung aufweist. Für Nickel-Gehalte über 5% ist das Verfahren weniger gut geeignet.

Das Verfahren kann als ein sicheres Schnellverfahren angesprochen werden. Die Nickel-Bestimmung ist einschließlich Lösen und Abrauchen (5 1/2 min) in 12 min gut durchführbar.

Oxydimetrische Sauerstoff-Bestimmung in Gasen

Von Dr. habil. WOLFGANG LEITHE

Analytisches Laboratorium eines Werkes der I. G.-Farbenindustrie A.-G.

In dieser Ztschr.¹⁾ wurde kürzlich ein neues Verfahren zur Bestimmung gelösten Sauerstoffs in Wasser beschrieben, das auf der Bindung des Sauerstoffs mit Eisen(II)-sulfat und Lauge und Rücktitration des unveränderten Eisen(II)-Ions mit KMnO_4 beruht. Im folgenden wird nun ein entsprechendes Verfahren zur Sauerstoff-Bestimmung in Gasen beschrieben. Die neue Methode leistet dasselbe wie die bisher übliche jodometrische Bestimmung²⁾ und erspart somit auch hier den Verbrauch an jodhaltigen Chemikalien.

Die Übertragung der Arbeitsweise auf die Bestimmung in Gasen ergab anfänglich einige Schwierigkeiten. Der bei Zusatz von Kalilauge zur Eisen(II)-sulfat-Lösung ausfallende Niederschlag geht nach Aufnahme größerer O_2 -Mengen in eine in Säure nur schwer lösliche Form über. Fügt man aber vor dem Zusatz der Kalilauge ein Calcium-Salz zu, so löst sich der Niederschlag, der nun durch O_2 -Aufnahme graugrün und nicht rotbraun wird, in kalter verd. Schwefelsäure glatt auf. Ferner nimmt eine alkalische Suspension von Eisen(II)-hydroxyd den Sauerstoff etwas langsamer auf, als dieses beim jodometrischen Verfahren der Fall ist. Ein Zusatz von Weinsäure, der auch hier das Reduktionsmittel in Lösung halten würde, verbot sich wegen der anschließenden KMnO_4 -Titration. Die O_2 -Aufnahme konnte aber durch einen schaubildenden Zusatz erheblich beschleunigt werden, wobei sich Sulfonate gesättigter Fettalkohole bewährt haben.

Die Menge des zur Analyse abzumessenden Gases sowie die Art des Schüttelgefäßes richten sich nach dem zu erwartenden O_2 -Gehalt sowie nach der erforderlichen Genauigkeit. Beträgt der O_2 -Gehalt über 3% und sind Fehler von etwa 0,05 Einheiten (z. B. 3,05 statt 3,00% O_2) noch zulässig, so werden in eine 100-cm³-Bunte-Bürette 80—90 cm³ Gas eingemessen. Liegt dagegen der O_2 -Gehalt unter 3% und soll auch die zweite Dezimale noch möglichst genau sein, so hat sich die Verwendung einer 500-cm³-Bunte-Bürette als zweckmäßig erwiesen, in welche 500 cm³ Gas eingefüllt werden. Die Eisen(II)-sulfat-Lösung muß mindestens in doppeltem Überschuß zugesetzt werden, so daß mehr als die Hälfte mit KMnO_4 zurücktitriert wird (1 cm³ n_{10} FeSO_4 -Lösung entspricht 0,56 cm³ Sauerstoff). Die Verwendung größerer Gefäße ist kaum jemals nötig und nicht zu empfehlen, da die Schüttelzeit dann wesentlich erhöht werden müßte.

Arbeitsvorschrift.

In eine 100-cm³-Bunte-Bürette werden 80—90 cm³ des zu untersuchenden Gases unter Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand eingemessen. Hierauf saugt man das Sperrwasser ab und pipettiert durch den Trichter 10 cm³ n_{10} FeSO_4 -Lösung (bei O_2 -Gehalten von über 10% 20 cm³ und mehr n_{10} FeSO_4 -Lösung) hinzu³⁾.

Man fügt ferner 1—2 cm³ einer 30%igen CaCl_2 -Lösung sowie etwa 2 cm³ einer 1%igen wäßrigen Lösung eines Schaummittels⁴⁾ zu, spült mit wenig Wasser nach und setzt hierauf 3—4 cm³

¹⁾ W. Leithe, diese Ztschr., 56, 151 [1943].

²⁾ Vgl. z. B. Lubberger u. Broche, Brennstoff-Chem. 15, 272 [1934], sowie Seebaum u. Hartmann, ebenda 16, 321 [1935].

³⁾ Zur Herstellung einer n_{10} FeSO_4 -Lösung werden 28 g $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ mit einigen cm³ verd. H_2SO_4 versetzt und zum Liter aufgefüllt, zur n_{10} -Lösung 56 g. Der Titer muß täglich frisch gestellt werden.

⁴⁾ Das zu verwendende Schaummittel muß kalk- und säurebeständig sein. Ferner dürfen 5 cm³ der 1%igen Lösung nach dem Ansäuern mit H_2SO_4 einen Tropfen n_{10} KMnO_4 nicht sofort, sondern erst nach längerem Stehen entfärben; beim kräftigen Umschütteln der Absorptionemischung muß ein ausgeprägter und ziemlich beständiger Schaum entstehen. Gut geeignet sind die als Feinwaschmittel im Handel befindlichen Sulfonate gesättigter Fettalkohole.

Tabelle.

Lfd. Nr.	Si %	Mn %	Cu %	Cr %	Mo %	V %	W %		% Ni gefällt	% Ni photom.
1	0,24	0,38		1,38	0,29				4,03	4,02
2	0,73	0,68		20,5				Al 5,86	0,08	0,11
3	0,37	2,15		0,69		0,29			0,12	0,12
4	0,26	0,35	0,17	1,45	0,12		0,85		3,70	3,67
5	0,31	0,32		3,72	0,80	2,70	10,0		0,19	0,22
6	0,40	0,28		3,48	0,45	3,45	10,3	Co 3,40	0,26	0,30
7	0,65	0,65		4,60	0,63	1,80	12,0	Ta/Nb 2,0	0,21	0,20

Die vielseitige Anwendbarkeit und die guten Ergebnisse der photometrischen Nickel-Bestimmung sind aus den Beleganalysen der Tabelle (gekürzt) ersichtlich.

Eingeg. 26. Juli 1943. [A. 23.]

25%iger KOH zu. Man schüttelt 10 min in der Längsrichtung, wobei die Flüssigkeit unter starkem Schäumen kräftig hin- und hergeschleudert werden muß, was bei Anwendung einer Schüttelmaschine zu beachten ist. Hierauf werden durch den Trichter 10 cm³ 30%iger Schwefelsäure zugesetzt, die Lösung aus der Bürette gespült, mit 5 cm³ einer etwa 60%igen Phosphorsäure und 5 cm³ 10%iger Mangan(II)-sulfat-Lösung versetzt und mit n_{10} - KMnO_4 -Lösung bis zur schwachen, einige sec beständigen Rosafärbung titriert.

Zur Titerstellung wird die FeSO_4 -Lösung mit CaCl_2 und Schaummittel versetzt, etwas verdünnt, mit H_2SO_4 angesäuert und nach Zusatz von H_3PO_4 und MnSO_4 wie oben titriert.

Beim Arbeiten mit der 500-cm³-Bunte-Bürette wird auf gleiche Weise verfahren. Nur wird zur Steigerung der Schüttelwirkung die Absorptionsflüssigkeit mit ausgekochtem Wasser auf insgesamt etwa 50 cm³ verdünnt, die Bürette zunächst kurze Zeit kräftig bis zur starken und beständigen Schaum- und Emulsionsbildung und hierauf etwa 30 min mäßiger von Hand oder auf einer wirksamen Schüttelmaschine in der Längsrichtung geschüttelt.

An Stelle von O_2 -freiem Wasser kann auch mit gewöhnlichem Wasser gearbeitet werden, wenn man den O_2 -Gehalt beim Blindversuch auf folgende Weise berücksichtigt: Die bei der Analyse verwendete Menge Eisen(II)-sulfat-Lösung sowie die CaCl_2 - und Schaummittellösung werden in einem Kölbchen mit der bei der Analyse angewandten Menge Wasser versetzt, hierauf die Luft aus dem Kölbchen durch Aufblasen eines luftfreien Gases (H_2 oder N_2) verdrängt, die Flüssigkeit mit der entsprechenden Menge KOH versetzt, das Kölbchen verschlossen und etwa 1/2 min gelinde geschüttelt. Hierauf säuert man mit H_2SO_4 an und titriert die nunmehr luftbeständige Lösung nach Zusatz von H_3PO_4 und MnSO_4 mit Permanganat. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß damit auch der in den Reagentien enthaltene Sauerstoff berücksichtigt wird.

Berechnung:

$$\text{Vol.-% } \text{O}_2 = \frac{\text{cm}^3 \text{n}_{10} \text{KMnO}_4 (\text{Blindversuch}) - \text{cm}^3 \text{n}_{10} \text{KMnO}_4 (\text{Hauptversuch})}{\text{cm}^3 \text{ Gasvol. (0° 760 mm)}} \cdot 56$$

Ein Titrationsfehler von 0,1 cm³ n_{10} -Lösung entspricht bei 90 cm³ Probegas einem Fehler von $\pm 0,06$, bei 500 cm³ Gas von $\pm 0,01$ Einheiten der O_2 -Prozente.

Gase, die in Wasser löslich sind und KMnO_4 -Lösung entfärben, müssen vor der Analyse entfernt werden, z. B. H_2S . Ebenso müssen größere Mengen CO_2 vorher mit Lauge ausgewaschen werden, da sie KOH als Fällungsmittel verbrauchen (beides gilt naturgemäß auch für das jodometrische Verfahren).

Olefine stören auch in größerer Menge nicht, wenn man vor dem Zusatz des KMnO_4 das Zerplatzen des Schaumes abwartet und das Olefin durch Belüften des Kölbchens entfernt.

Tabelle. Vol.-% Sauerstoff.

Untersuchungsgas	100-cm ³ -Bür. %	500-cm ³ -Bür. %	Jodom. Verf. %
Wasserstoff		0,013	0,010
500 H_2 + 5,2 Luft (ber. 0,227% O_2)		0,233	
Generatorgas		0,056	
500 Generatorgas + 5 Luft (ber. 0,262% O_2)		0,24	
Kokereigas		0,08	0,09
Stickstoff, techn.	2,24	2,26	2,25
Propylen, techn.	0,10		2,27
Luft	20,9	20,9	20,8

Die an verschiedenen technischen Gasen ausgeführten Analysenbeispiele (Tab.) lassen erkennen, daß die erzielbare Genauigkeit der des jodometrischen Verfahrens nicht nachsteht.

Eingeg. 22. Juli 1943. [A. 30.]