

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

$\frac{1}{10}$  Mol (9,3 g) Anilin werden mit 40 cm<sup>3</sup> Salzsäure (1:1 verdünnt) versetzt und mit 70 cm<sup>3</sup> 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 SO<sub>2</sub> eingegossen. Nach einigem Stehen (5—10 min), wobei sich manchmal rote kristalline Flocken ausscheiden, die aber unbeachtet bleiben, werden der Lösung 50 cm<sup>3</sup> konz. Salzsäure zugesetzt, worauf das Gemisch auf etwa 250 cm<sup>3</sup> 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.

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 SO<sub>2</sub>-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.]

## 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. Ashley<sup>1)</sup> ist auf legierte Stähle, wie Cr-Ni- oder Schnell-drehstähle, 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 Edelstahllaboratorium aufgezeigt werden.

Die Extinktionskurve einer salpetersauren Chrom-Eisen-Lösung, nach der Vorschrift von Murray u. Ashley<sup>1)</sup> behandelt und gegen Wasser mit Filter S 53 (Polaphot oder Pulfriech-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 HClO<sub>4</sub> 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 Diacetylldioxim 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 gelb-bräunlich. 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 Diacetylldioxim reagiert, wie aus dem abweichenden Verlauf der beiden Extinktionskurven der Lösun-

gen mit und ohne Diacetylldioxim hervorgeht. Außerdem verhalten sich die salpetersauren und überchlorsauren Lösungen verschieden. Bei salpetersauren Lösungen streuen 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 HClO<sub>4</sub> 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 HClO<sub>4</sub> 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 HClO<sub>4</sub> als Lösungs- und Oxydationsmittel angewandt, so ist ein restloses Verkochen 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 Nickeldiacetylldioxim-Komplexes gerichtet. Säureart und -konzentration sind von Einfluß. Bei Anwendung von HNO<sub>3</sub> (1+1) und einer günstigen Konzentration von 20 cm<sup>3</sup>/500 cm<sup>3</sup> ist die photometrische Bestimmung nach Diacetylldioxim-Zusatz möglichst innerhalb 5 min durchzuführen. Die überchlorsaure Lösung ist der salpetersauren überlegen, da sich die Säurekonzentration besser gleichhalten läßt und außerdem bei 20 cm<sup>3</sup> HClO<sub>4</sub> (60%)/500 cm<sup>3</sup> eine Farbbeständigkeit bis zu 1 h erreicht wird. In gleichem Maße ist die Ammoniak-Konzentration von Einfluß; mit steigendem NH<sub>3</sub>-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 cm<sup>3</sup> Mischsäure aus 1 Teil HClO<sub>4</sub> (60%ig) + 1 Teil HNO<sub>3</sub> (1+1) gelöst. Hoch-chrom- oder wolfram-haltige Stähle werden in HClO<sub>4</sub> gelöst, mit HNO<sub>3</sub> oxydiert und mit 20 cm<sup>3</sup> HClO<sub>4</sub> versetzt. Man erwärmt bis zum Rauchen, läßt kurz abkühlen, fügt etwa 50 cm<sup>3</sup> heißes Wasser hinzu und kocht dann im offenen Becherglas zur Vertreibung des Chlors etwa 1 min. Die Lösung wird in einen 500-cm<sup>3</sup>-Meßkolben übergespült und mit Wasser aufgefüllt. Man pipettiert 25 cm<sup>3</sup> in ein 100 cm<sup>3</sup>-Meßkölbchen (Vergleichslösung ist überflüssig) und versetzt unter Schütteln mit folgenden Zusätzen: 10 cm<sup>3</sup> ammoniakal. Ammonicitrat-Lösung (200 g Ammonicitrat + 1 l NH<sub>3</sub>OH (1+1) auf 2 l auffüllen)

5 cm<sup>3</sup> Bromwasser (mind. 1,5% Br)  
3 cm<sup>3</sup> Diacetylldioxim-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. Colorimetrietagung 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.

<sup>1)</sup> 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 Weins-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 ( $5\frac{1}{2}$  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.<sup>1)</sup> 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<sub>4</sub> beruht. Im folgenden wird nun ein entsprechendes Verfahren zur Sauerstoff-Bestimmung in Gasen beschrieben. Die neue Methode leistet dasselbe wie die bisher übliche jodometrische Bestimmung<sup>2)</sup> und erspart somit auch hier den Verbrauch an jod-haltigen 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<sub>2</sub>-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<sub>2</sub>-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<sub>4</sub>-Titration. Die O<sub>2</sub>-Aufnahme konnte aber durch einen schaumbildenden 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<sub>2</sub>-Gehalt sowie nach der erforderlichen Genauigkeit. Beträgt der O<sub>2</sub>-Gehalt über 3% und sind Fehler von etwa 0,05 Einheiten (z. B. 3,05 statt 3,00% O<sub>2</sub>) noch zulässig, so werden in eine 100-cm<sup>3</sup>-Bunte-Bürette 80—90 cm<sup>3</sup> Gas eingemessen. Liegt dagegen der O<sub>2</sub>-Gehalt unter 3% und soll auch die zweite Dezimale noch möglichst genau sein, so hat sich die Verwendung einer 500-cm<sup>3</sup>-Bunte-Bürette als zweckmäßig erwiesen, in welche 500 cm<sup>3</sup> Gas eingefüllt werden. Die Eisen(II)-sulfat-Lösung muß mindestens in doppeltem Überschuß zugesetzt werden, so daß mehr als die Hälfte mit KMnO<sub>4</sub> zurücktitriert wird (1 cm<sup>3</sup> n/10 FeSO<sub>4</sub>-Lösung entspricht 0,56 cm<sup>3</sup> 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-cm<sup>3</sup>-Bunte-Bürette werden 80—90 cm<sup>3</sup> des zu untersuchenden Gases unter Berücksichtigung von Temperatur und Barometerstand eingemessen. Hierauf saugt man das Sperrwasser ab und pipettiert durch den Trichter 10 cm<sup>3</sup> n/10 FeSO<sub>4</sub>-Lösung (bei O<sub>2</sub>-Gehalten von über 10% 20 cm<sup>3</sup> und mehr n/5 FeSO<sub>4</sub>-Lösung) hinzu<sup>3).</sup>

Man fügt ferner 1—2 cm<sup>3</sup> einer 30%igen CaCl<sub>2</sub>-Lösung sowie etwa 2 cm<sup>3</sup> einer 1%igen wäßrigen Lösung eines Schaummittels<sup>4)</sup> zu, spült mit wenig Wasser nach und setzt hierauf 3—4 cm<sup>3</sup>

<sup>1)</sup> W. Leithe, diese Ztschr. **56**, 151 [1943].

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

<sup>3)</sup> Zur Herstellung einer n/10 FeSO<sub>4</sub>-Lösung werden 28 g FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O mit einigen cm<sup>3</sup> verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> versetzt und zum Liter aufgefüllt, zur n/5-Lösung 56 g. Der Titer muß täglich frisch gestellt werden.

<sup>4)</sup> Das zu verwendende Schaummittel muß kalk- und säurebeständig sein. Ferner dürfen 5 cm<sup>3</sup> der 1%igen Lösung nach dem Ausäuern mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> einen Tropfen n/10 KMnO<sub>4</sub> nicht sofort, sondern erst nach längerem Stehen entfärbten; beim kräftigen Umschütteln der Absorptionsmischung muß ein ausgiebiger 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			A1	4,03	4,02
2	0,73	0,68		20,5				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	C <sub>60</sub>	0,26	0,30
7	0,65	0,65		4,60	0,63	1,80	12,0	Ta/Nb	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 cm<sup>3</sup> 30%iger Schwefelsäure zugesetzt, die Lösung aus der Bürette gespült, mit 5 cm<sup>3</sup> einer etwa 60%igen Phosphorsäure und 5 cm<sup>3</sup> 10%iger Mangan(II)-sulfat-Lösung versetzt und mit n/10-KMnO<sub>4</sub>-Lösung bis zur schwachen, einige sec beständigen Rosafärbung titriert.

Zur Titerstellung wird die FeSO<sub>4</sub>-Lösung mit CaCl<sub>2</sub> und Schaummittel versetzt, etwas verdünnt, mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> angesäuert und nach Zusatz von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und MnSO<sub>4</sub> wie oben titriert.

Beim Arbeiten mit der 500-cm<sup>3</sup>-Bunte-Bürette wird auf gleiche Weise verfahren. Nur wird zur Steigerung der Schüttelwirkung die Absorptionsflüssigkeit mit ausgekochtem Wasser auf insgesamt etwa 50 cm<sup>3</sup> verdünnt, die Bürette zunächst kurze Zeit kräftig bis zur starken und beständigen Schaum- und Emulsionsbildung und hierauf etwa 30 min mäßig von Hand oder auf einer wirk samen Schüttelmaschine in der Längsrichtung geschüttelt.

An Stelle von O<sub>2</sub>-freiem Wasser kann auch mit gewöhnlichem Wasser gearbeitet werden, wenn man den O<sub>2</sub>-Gehalt beim Blindversuch auf folgende Weise berücksichtigt: Die bei der Analyse verwendete Menge Eisen(II)-sulfat-Lösung sowie die CaCl<sub>2</sub>- und Schaummittellösung werden in einem Körbchen mit der bei der Analyse angewandten Menge Wasser versetzt, hierauf die Luft aus dem Körbchen durch Aufblasen eines luftfreien Gases (H<sub>2</sub> oder N<sub>2</sub>) verdrängt, die Flüssigkeit mit der entsprechenden Menge KOH versetzt, das Körbchen verschlossen und etwa 1/2 min gelinde geschüttelt. Hierauf säuert man mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> an und titriert die nunmehr luftbeständige Lösung nach Zusatz von H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und MnSO<sub>4</sub> mit Permanganat. Dieses Verfahren hat den Vorteil, daß damit auch der in den Reagentien enthaltene Sauerstoff berücksichtigt wird.

### Berechnung:

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

Ein Titrationsfehler von 0,1 cm<sup>3</sup> n/10-Lösung entspricht bei 90 cm<sup>3</sup> Probengas einem Fehler von  $\pm 0,06$ , bei 500 cm<sup>3</sup> Gas von  $\pm 0,01$  Einheiten der O<sub>2</sub>-Prozente.

Gase, die in Wasser löslich sind und KMnO<sub>4</sub>-Lösung entfärbten, müssen vor der Analyse entfernt werden, z. B. H<sub>2</sub>S. Ebenso müssen größere Mengen CO<sub>2</sub> 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<sub>4</sub> das Zerplatzen des Schaumes abwartet und das Olefin durch Belüften des Körbchens entfernt.

Tabelle. Vol.-% Sauerstoff.

Untersuchungsgas	100-cm <sup>3</sup> -Bür. %	500-cm <sup>3</sup> -Bür. %	Jodom. Verf. %
Wasserstoff .....		0,013	0,010
500 H <sub>2</sub> + 5,2 Luft (ber. 0,227% O <sub>2</sub> )		0,238	
Generatorgas .....		0,056	
500 Generatorgas + 5 Luft (ber. 0,262% O <sub>2</sub> ) .....		0,24	
Kokereigas .....		0,08	0,09
Stickstoff, techn. ....	2,24	2,26	2,27
Propylen, techn. ....	0,10	20,9	
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.]